
Bound at
A.M.N.H.
1922

ARCHIVES NÉERLANDAISES

DES

SCIENCES EXACTES ET NATURELLES

PUBLIÉES PAR

LA SOCIÉTÉ HOLLANDAISE DES SCIENCES À HARLEM,

ET RÉDIGÉES PAR

J. P. LOTSY,
SECRÉTAIRE,

avec la collaboration des Membres de la Société.

SÉRIE II, TOME XIV.

LA HAYE
MARTINUS NIJHOFF
1909.

IMPR. JOH. ENSCHEDÉ ET FILS — HARLEM

TABLE DES MATIÈRES.

H. B. A. Bockwinkel. Sur les phénomènes du rayonnement dans un système qui se meut d'une vitesse uniforme par rapport à l'éther. Page 1
J. Dekker. Le tannin de l'écorce d'Eucalyptus occidentalis........ „ 50
H. E. J. G. du Bois, G. J. Elias et F. Löwe. Un appareil spectral autocollimateur de grande clarté, en même temps monochromateur. „ 81
H. E. J. G. du Bois et G. J. Elias. L'influence de la température et de l'aimantation sur les spectres d'absorption et de fluorescence sélectives.. „ 87
W. Einthoven. Sur les courants du nerf vague.................. „ 157
J. D. van der Waals. Contributions à la théorie des mélanges binaires.. „ 181
J. M. van Bemmelen. Les silices de Tschermak................. „ 222
P. Zeeman. Changement de longueur d'onde de la raie médiane d'un triplet dans un champ magnétique .... „ 267
J. Bosscha. La découverte en Australie de l'exemplaire des „Principia" qui a servi à Newton même.............................. „ 278
H. Kamerlingh Onnes. La liquéfaction de l'hélium .... „ 289
J. P. van der Stok. Sur la durée des averses à Batavia .... „ 309
J. P. van der Stok. Les fréquences des moyennes du jour de la nébulosité à Batavia .... „ 324
A. P. H. Trivelli. Contributions à une théorie du processus de maturation des sels haloïdes d'argent .... „ 339
J. D. van der Waals. La loi de l'attraction de doublets électriques. „ 347
F. A. H. Schreinemakers. Equilibres dans les systèmes quaternaires. „ 354
J. D. van der Waals. Contributions à la théorie des mélanges binaires.. „ 389
W. H. Julius. Etude spectrohéliographique des phénomènes de réfraction anomale .... „ 466
F. A. H. Schreinemakers. Equilibres dans les systèmes quaternaires „ 478

ARCHIVES NÉERLANDAISES

DES

sciences exactes et naturelles.

SUR LES PHÉNOMÈNES DU RAYONNEMENT DANS UN SYSTÈME QUI SE MEUT D'UNE VITESSE UNIFORME PAR RAPPORT A L'ÉTHER.

PAR

H. B. A. BOCKWINKEL.

Chapitre I.

1. Dans sa démonstration classique de la loi du rapport constant entre le pouvoir émissif et le pouvoir absorbant des corps [1], Kirchhoff a admis tacitement que le système considéré se trouve en repos par rapport à l'éther. Un système animé d'un mouvement quelconque par rapport à ce milieu exige un examen spécial, dans lequel on devra tenir compte du travail de la pression exercée par les rayons. Cependant, en définissant convenablement les pouvoirs émissif et absorbant on peut démontrer que la loi de Kirchhoff reste vraie pour un système animé d'une translation à vitesse constante, à condition qu'on se borne à des quantités qui ne renferment que la première puissance de la vitesse de translation. Dans la discussion suivante des phénomènes du rayonnement dans un système mouvant, les grandeurs en question seront nommées: quantités du premier ordre, et nous négligerons constamment celles du second ordre.

Commençons par indiquer les principes, très simples d'ailleurs, dont nous nous servirons. Le premier consiste dans l'hypothèse que, quelle que soit la vitesse de translation du système, les phénomènes calorifiques aient lieu de telle sorte que l'on puisse assigner à chaque corps une *température déterminée.* Des considérations théoriques bien connues sur l'équilibre moléculaire des gaz ont conduit à la loi d'après laquelle, à l'état stationnaire, l'énergie cinétique d'une molécule est la même pour tous les gaz d'un mélange, et, en généralisant, on a conclu que, entre

[1]) *Annal. d. Physik und Chemie*, Bd. 19. 1860. Ostwalds Klassiker N°. 100,

deux corps quelconques, il y a équilibre de température lorsque l'énergie cinétique moyenne de leurs molécules est la même pour tous les deux. Cette conclusion, quoique loin d'avoir été démontrée dans toute sa généralité, paraît si plausible que personne ne doute de son exactitude. Or, nous pouvons nous figurer qu'on compare, non seulement les températures des corps d'un seul et même système, mais aussi celles de deux corps qui appartiennent à des systèmes animés de vitesses de translation différentes. Les températures des deux corps seront censées être égales lorsque, dans leur mouvement par rapport au centre de gravité du système, les molécules ont en moyenne une énergie cinétique qui est la même dans les deux cas.

Le second principe sur lequel nous nous appuierons est celui de Carnot-Clausius. Son application à un système mouvant implique que, dans toutes les parties d'un système de corps soustraits à l'échange de chaleur avec d'autres corps hors du système, la température tend à devenir uniforme, même lorsqu'il n'y a aucun contact direct entre ces parties. C'est le rayonnement qui, dans ce dernier cas, conduit à l'équilibre de température.

2. Supposons que les corps du système considéré donnent lieu à des mouvements électromagnétiques dans les milieux non absorbants qui les entourent. M. Lorentz [1]) a fait voir que la théorie mathématique de ce rayonnement dans un système mouvant se simplifie considérablement quand on procède de la façon suivante:

1°. On se sert d'un système de coordonnées invariablement lié aux corps mouvants considérés, et l'on introduit, au lieu du temps universel t, un „temps local" t' défini par l'équation:

$$t' = t - \frac{x\,\mathfrak{w}_x + y\,\mathfrak{w}_y + z\,\mathfrak{w}_z}{c^2}, \tag{1}$$

où x, y, z sont les coordonnées relatives d'un point, $\mathfrak{w}$ la vitesse de translation et c la vitesse de la lumière dans l'éther.

2°. On introduit, au lieu des grandeurs électromagnétiques ordinaires, d'autres qui n'en diffèrent que par des quantités du premier ordre. Dans les notations et les unités de la „Mathematische Encyklopädie" [2])

[1]) H. A. Lorentz. Versuch einer Theorie der elektrischen und optischen Erscheinungen in bewegten Körpern. Leipzig (Teubner) 1906.

[2]) Dans ce qui suit nous citerons l'Encyclopédie mathématique par la notation M. E.

V 13 et V 14, ces nouvelles grandeurs sont définies par les équations

$$\mathfrak{E}' = \mathfrak{E} + \frac{1}{c}\left[\mathfrak{w}.\mathfrak{H}\right], \qquad \mathfrak{H}' = \mathfrak{H} - \frac{1}{c}\left[\mathfrak{w}.\mathfrak{E}\right], \qquad (2)$$

où $\mathfrak{E}$ désigne la force électrique, et $\mathfrak{H}$ la force magnétique. Cela posé, on peut énoncer la loi suivante, due à M. LORENTZ: Si, dans un milieu transparent en repos, il peut exister un mouvement électromagnétique dans lequel $\mathfrak{E}$ et $\mathfrak{H}$ sont certaines fonctions des coordonnées absolues et du temps universel t, il peut y avoir dans le même milieu, lorsqu'il se trouve en mouvement, un dérangement de l'équilibre électromagnétique dans lequel $\mathfrak{E}'$ et $\mathfrak{H}'$ sont les mêmes fonctions des coordonnées et du temps local t'. Dans ce qui suit, cette loi sera appelée „loi des mouvements correspondants".

Dans les conséquences que LORENTZ a tirées de son théorème, et que nous allons brièvement résumer, il est question de „rayons relatifs" et de „fréquence relative" des vibrations. On entend par un „rayon relatif" le lieu géométrique que forment, à un moment déterminé, les points du système où le mouvement arrive successivement. De même, on désigne par „fréquence relative" le nombre de vibrations, dans un intervalle de temps 2π, en un point fixe du système mouvant. Il va sans dire que ces termes peuvent s'appliquer également à un système sans translation. Nous parlerons donc toujours de faisceaux lumineux relatifs et de fréquences relatives; ce ne cera que pour distinguer, dans l'étude d'un système quelconque, entre les grandeurs prises par rapport à des axes mobiles avec le système et par rapport à des axes ayant une position fixe dans l'éther, que nous employerons, dans le dernier cas, les dénominations de „rayons absolus" et de „fréquences absolues". Or, les conséquences dont nous voulions parler sont les deux suivantes:

1°. Dans les mouvements correspondants les fréquences relatives sont égales. Il s'ensuit que, d'une manière générale, dans les phénomènes de réflexion et de réfraction, la fréquence des rayons réfléchis et celle des rayons réfractés sont égales à la fréquence des rayons incidents.

2°. Les lois qui déterminent la direction des rayons réfléchis et réfractés ne sont pas changées par un mouvement de translation du système.

Quant aux intensités des rayons, une comparaison d'un système mouvant et d'un système en repos ne sera possible que lorsque des définitions précises auront été données. C'est ce que nous allons faire dans les numéros suivants.

3. Pour un système en repos l'intensité d'un faisceau lumineux peut se définir comme l'énergie passant dans l'unité de temps à travers une section du faisceau perpendiculaire à sa direction. Soient Σ la grandeur de cette section et z la direction des rayons; l'intensité I s'exprime alors, suivant le théorème de POYNTING, par la formule

$$I = c\,\overline{[\mathfrak{E} . \mathfrak{H}]_z}\,\Sigma = c\,(\overline{\mathfrak{E}_x\,\mathfrak{H}_y} - \overline{\mathfrak{E}_y\,\mathfrak{H}_x})\,\Sigma, \qquad (3)$$

où les traits au-dessus des lettres indiquent des valeurs moyennes, prises pour un certain intervalle de temps. Si deux faisceaux de fréquences *différentes* se propagent dans la même direction, le courant d'énergie total est, d'après un théorème connu, égal à la somme des deux courants appartenant à ces faisceaux. Cette règle subsiste pour le courant total à travers un élément de surface, lorsqu'il y a deux ou plusieurs faisceaux de *même* fréquence, pourvu que les vibrations de ces deux faisceaux soient „indépendantes" les unes des autres. Nous entendrons par ces mots que les différences de phase entre les faisceaux subissent des changements brusques et irréguliers. Or, c'est précisément ce qui a lieu dans les mouvements électromagnétiques émis par les corps rayonnants. Ces mouvements résultent de la superposition de faisceaux lumineux qui ont leur origine dans les divers éléments de volume du corps considéré, et le théorème de FOURIER nous permet de décomposer les mouvements dans chaque faisceau en des vibrations élémentaires dont les phases subissent des changements brusques et irréguliers, indépendants des changements de phase qui ont lieu dans les autres faisceaux. On voit ainsi que l'intensité totale d'un faisceau lumineux, qui résulte de divers faisceaux de la même direction, est la somme des intensités de chaque faisceau individuel. Rappelons aussi que, lorsqu'on décompose les dérangements de l'équilibre dans un rayon en deux composantes polarisées dans des plans perpendiculaires entre eux, l'intensité du mouvement total est toujours égale à la somme des intensités des deux composantes.

On sait que dans un système en repos un rayon est dit polarisé lorsque le plan a passant par le rayon et la force magnétique est le même à tout moment; ce plan a s'appelle alors le plan de polarisation et on dit que les rayons sont polarisés dans ce plan. Pour un système en mouvement nous entendrons par plan de polarisation d'un rayon relatif le plan qui passe par le rayon et le vecteur $\mathfrak{H}'$. Quant à l'intensité d'un rayon relatif, il est naturel de la définir comme l'expression correspondant à

celle qui exprime l'intensité d'un rayon dans un système en repos. On trouve ainsi pour l'intensité I d'un rayon relatif ayant la direction z:

$$I = c[\overline{\mathfrak{E}' . \mathfrak{H}'}]_z \Sigma = c(\overline{\mathfrak{E}'_x \mathfrak{H}'_y} - \overline{\mathfrak{E}'_y \mathfrak{H}'_x}) \Sigma. \qquad (4)$$

Cela posé, on déduit de la loi des mouvements correspondants que les intensités de faisceaux lumineux correspondants sont égales entre elles; nous pouvons donc dire maintenant que, pour deux systèmes, l'un en mouvement et l'autre en repos, les lois de réflexion et de réfraction à la surface limite de deux diélectriques sont encore les mêmes en ce qui concerne les *intensités* des faisceaux réfléchis et réfractés. De plus, dans un système mouvant, aussi bien que dans un système en repos, un faisceau lumineux émis par un corps rayonnant peut toujours être regardé comme composé de deux mouvements polarisés dans des plans perpendiculaires, l'intensité totale d'un tel faisceau étant égale à la somme des intensités des composantes. Remarquons enfin que les faisceaux lumineux émanés de différents éléments de volume peuvent de nouveau être regardés comme indépendants entre eux et que, lorsqu'ils ont la même direction, leurs intensités doivent être sommées.

4. Examinons maintenant comment la loi de la conservation de l'énergie s'applique à un système mouvant. M. LORENTZ a démontré que, lorsqu'il s'agit de phénomènes périodiques, les forces pondéromotrices (ou du moins leurs valeurs moyennes, prises pour un certain intervalle de temps) avec lesquelles l'éther agit sur un système compris dans une surface fictive σ peuvent être remplacées par les tensions de MAXWELL, si la surface σ est en repos. Dans le cas où cette surface se meut avec le système on peut également remplacer les forces par des tensions, mais il faut alors ajouter aux tensions de MAXWELL un terme renfermant la première puissance de la vitesse de translation [1]).

Désignons les composantes du déplacement d'un point P par ξ, η, ζ, et les composantes des tensions par les notations usuelles: on trouve alors que le travail total des forces avec lesquelles l'éther agit sur les parties pondérables du système est donné par l'expression

$$\int (\xi X_n + \eta Y_n + \zeta Z_n) d\sigma.$$

Donc, dans le cas d'une translation ayant lieu avec la vitesse $\mathfrak{w}$, le travail par unité de temps est égal à

---

[1]) M. E. V 14 n°. 59*b*.

$$J = \int (\mathfrak{w}_x X_n + \mathfrak{w}_y Y_n + \mathfrak{w}_z Z_n)\, d\sigma.$$

Maintenant, en appliquant la loi de l'énergie à un système qui se meut d'une translation uniforme, il faut raisonner comme il suit. Les forces F exercées par l'éther sur les masses pondérables tendent à donner à ces dernières certaines accélérations; donc, si l'on veut que le système soit animé d'une translation uniforme, on doit se figurer que les corps *appartenant au système* soient liés par quelque mécanisme à d'autres corps *qui n'y appartiennent pas*, et qui donnent aux corps du système des accélérations opposées à celles dont nous venons de parler. Le travail des forces F' exercées par les corps extérieurs au système est donc $-J$; en d'autres termes, la quantité J elle-même devra être regardée comme un travail exercé par le système. Par conséquent, si on ajoute à J la quantité de chaleur W développée dans le système par unité de temps, la somme devra être égale à celle des deux quantités suivantes: 1°. la diminution de l'énergie électromagnétique du système, 2°. la quantité d'energie entrée dans le système par la surface σ. Donc, si l'on désigne par E l'énergie électromagnétique du système et par $\mathfrak{S}$ le courant d'énergie à travers un plan se mouvant avec le système, on aura

$$\int (\mathfrak{w}_x X_n + \mathfrak{w}_y Y_n + \mathfrak{w}_z Z_n)\, d\sigma = -\frac{dE}{dt} - W - \int \mathfrak{S}_n\, d\sigma,$$

où n est la direction de la normale à la surface menée du côté extérieur. Cette équation peut s'écrire:

$$\int \left\{ \mathfrak{S}_n + (\mathfrak{w} \,.\, \mathfrak{T}^n) \right\} d\sigma = -\frac{dE}{dt} - W, \qquad (5)$$

où $\mathfrak{T}^n$ signifie la tension pour l'élément de surface à normale n.

Or, suivant M. E. V 14 n°. 54, on a

$$\mathfrak{S}_n + (\mathfrak{w} \,.\, \mathfrak{T}^n) = c\, [\mathfrak{E}' \,.\, \mathfrak{H}']_n.$$

Par conséquent, si l'on pose

$$c\, [\mathfrak{E}' \,.\, \mathfrak{H}'] = \mathfrak{S}',$$

où $\mathfrak{S}'$ est le vecteur correspondant au courant de Poynting, l'équation (5) prend la forme

$$\int \mathfrak{S}'_n \, d\sigma = -\frac{dE}{dt} - W. \tag{6}$$

Pour un système en repos on a évidemment l'équation correspondante

$$\int \mathfrak{S}_n \, d\sigma = -\frac{dE}{dt} - W, \tag{6'}$$

$\mathfrak{S}$ désignant le courant de Poynting. Donc, dans l'équation de l'énergie pour un système *mouvant* le vecteur $\mathfrak{S}'$ joue le rôle qui appartient au courant de Poynting $\mathfrak{S}$ dans le cas d'un système *en repos*. *Pour un système mouvant, nous nommerons* $\mathfrak{S}'$ „le courant d'énergie *apparent*", voulant exprimer par ces mots que c'est ce vecteur qui détermine l'effet produit par un faisceau de rayons tombant sur un corps absorbant. C'est ce que nous allons démontrer en nous servant de l'équation (6).

5. Remarquons d'abord que, dans ce qui suit, nous aurons toujours en vue des *valeurs moyennes* prises pour un intervalle de temps contenant un grand nombre de périodes [1]). On peut considérer ces valeurs moyennes à divers moments; s'il se trouve qu'elles sont les mêmes à chaque moment, nous parlerons de valeurs moyennes *constantes* et nous dirons qu'il y a un dérangement *stationnaire* de l'équilibre électromagnétique, ou simplement un „état stationnaire". Un pareil état est produit dans un système de corps soustrait aux échanges de chaleur avec des corps extérieurs; par suite il y aura dans chaque élément de volume une quantité d'énergie électromagnétique dont la valeur moyenne reste constante. Cette énergie est due aux divers faisceaux lumineux qui traversent l'élément considéré, et qui peuvent être regardés comme indépendants entre eux; chaque faisceau contient une quantité d'énergie constante, et l'énergie totale s'obtiendra par simple addition. De même nous trouverons le courant d'énergie apparent total traversant un élément de surface en prenant la somme des courants dus aux divers faisceaux. Enfin il est naturel de regarder le développement de chaleur total dans un certain volume comme la somme des développements de chaleur produits par les faisceaux individuels traversant cet élément; on parta-

[1]) Quoique nous ayons parlé ici du dérangement d'équilibre total, c.à d. du dérangement qui n'a pas encore été décomposé en *vibrations* de différentes fréquences, on peut toujours imaginer que cela a été fait. L'intervalle de temps en question, tout en étant grand en comparaison des périodes des vibrations dont l'intensité est sensible, pourra être une bien petite fraction d'une seconde.

gera la chaleur totale sur les différents faisceaux de manière que la loi de la conservation de l'énergie se vérifie pour chaque faisceau pris séparément. Ce partage est possible parce que le développement *total* de chaleur est conforme à cette loi.

6. Fixons l'attention sur un faisceau infiniment étroit ayant son origine dans un certain élément d'un corps absorbant et se divisant par des réflexions et des réfractions en différents faisceaux secondaires; nous supposerons que tous ces faisceaux finissent par être absorbés. Figurons nous ensuite autour de chaque faisceau une surface en forme de tube telle que, à la surface de ce tube, il n'y ait aucun mouvement électromagnétique. C'est à l'espace à l'intérieur de ces tubes ou à des parties de cet espace que nous allons appliquer l'équation (6), en ne tenant compte que des valeurs dues au faisceau considéré (voir le n° 5.) La valeur moyenne de $\frac{dE}{dt}$ étant zéro, l'équation devient

$$\int \overline{\mathfrak{S}'_n}\, d\sigma = -\overline{W}. \tag{7}$$

Dans cette formule nous avons de nouveau désigné les valeurs moyennes par des traits au-dessus des lettres.

Considérons maintenant une partie de l'un des tubes, située entièrement dans le même diélectrique, entre deux sections p et p' normales à la direction des rayons, et appliquons l'équation (7) à cette partie. Le développement de chaleur est nul, ainsi que le courant d'énergie apparent à travers la surface latérale du tube; donc, si l'on désigne par Σ et Σ' les grandeurs des sections p et p', et par z la direction des rayons, la formule (7) devient

$$(\mathfrak{S}'_z)_{p'}\, \Sigma' = (\mathfrak{S}'_z)_p\, \Sigma, \tag{8}$$

c.à d. que le courant d'énergie apparent passant, dans un milieu non absorbant, par la section entière d'un faisceau de rayons est le même pour toutes les sections. Cette proposition, dont d'ailleurs nous avons déjà fait usage au numéro 3 en définissant l'intensité d'un rayon relatif, peut aussi être déduite de la loi analogue pour un système en repos au moyen du théorème des mouvements correspondants.

La formule (8) peut nous servir à démontrer une propriété d'un miroir parfait, dont nous aurons à nous servir plus tard. Disons d'abord que, dans le cas d'une translation, il convient de définir un miroir

parfait comme un corps où les rayons ne peuvent pas entrer et, par conséquent, produire de la chaleur. Cela posé, considérons une partie de tube qui appartient à un faisceau de rayons tombant sur un miroir parfait et réfléchi par ce miroir, en limitant cette partie, dans le faisceau incident, par quelque section normale p, et dans le faisceau réfléchi par une section normale p'. L'application de la formule (8) à cette partie de tube nous apprend que le courant d'énergie apparent du faisceau incident est égal au courant d'énergie apparent du faisceau réfléchi. En d'autres termes: dans la réflexion sur un miroir parfait *l'intensité du faisceau réfléchi est égale à l'intensité du faisceau incident.* Nous retrouvons ainsi la propriété des miroirs parfaits qui, pour un système en repos, sert ordinairement à définir ces miroirs.

7. Il importe encore d'examiner le cas suivant. Imaginons dans un des tubes considérés au § 6 une section p, perpendiculaire à la direction des rayons, et appliquons l'équation (7) à la partie du système de tubes où les rayons arrivent après avoir traversé cette section. Nous limiterons les tubes par des plans p', p'', etc. aux endroits où les vibrations se sont éteintes. Il est clair que la section p est alors la seule partie de la surface pour laquelle le courant d'énergie apparent diffère de zéro et que l'équation (7) ne contient que le développement de chaleur produit dans les corps pondérables que les rayons atteignent après avoir traversé le plan p. Soient Σ la grandeur de la section p et z la direction des rayons (opposée à celle de la normale n); nous aurons

$$\overline{W} = \overline{\mathfrak{S}}_z \Sigma , \tag{9}$$

c. à d. que le courant d'énergie apparent, passant par la section totale d'un faisceau lumineux, est égal à la quantité totale de chaleur que ce faisceau, après avoir traversé le plan p, développe dans tous les corps qui contribuent à son absorption. En d'autres termes, en vertu de notre définition de *l'intensité* du faisceau, *la quantité totale de chaleur développée par un faisceau de rayons dans les corps où ce faisceau est absorbé, après avoir subi des réflexions et des réfractions répétées, est égale à l'intensité du faisceau.* Cette proposition à été employée plusieurs fois tacitement par KIRCHHOFF; en effet, pour des systèmes en repos la proposition est tellement évidente qu'on n'a guère besoin de l'énoncer expressément.

8. Appliquons enfin l'équation (7) à une partie d'un faisceau lumi-

neux comprenant son origine et s'étendant jusqu' à un plan p dans le diélectrique qui sépare la source des rayons du premier corps absorbant qu'ils rencontrent. Soient Σ la grandeur de la section p et z la direction du faisceau; il vient

$$\overline{\mathfrak{S}}'_z \Sigma = -\overline{W}. \tag{10}$$

Ici $-W$ est la perte de chaleur de la source des rayons dans l'unité de temps; donc, puisque le premier membre de (10) est l'intensité du faisceau considéré, on a la proposition suivante: *La perte de chaleur causée dans une source par l'émission d'un faisceau lumineux est égale à l'intensité de ce faisceau.* Cette proposition s'entend presque d'elle même pour un système en repos, mais, pour un système mouvant, on n'y arrive que grâce à nos définitions; c'est pourquoi nous avons insisté sur ce point.

C'est de cette proposition et de celle du paragraphe précédent que Kirchhoff a fait un usage fréquent dans ses démonstrations. Par conséquent, après avoir démontré ces propositions pour un système *mouvant*, nous pourrons nous borner à répéter sommairement les raisonnements de Kirchhoff, en ajoutant seulement quelques considérations, devenues nécessaires à cause du mouvement de translation.

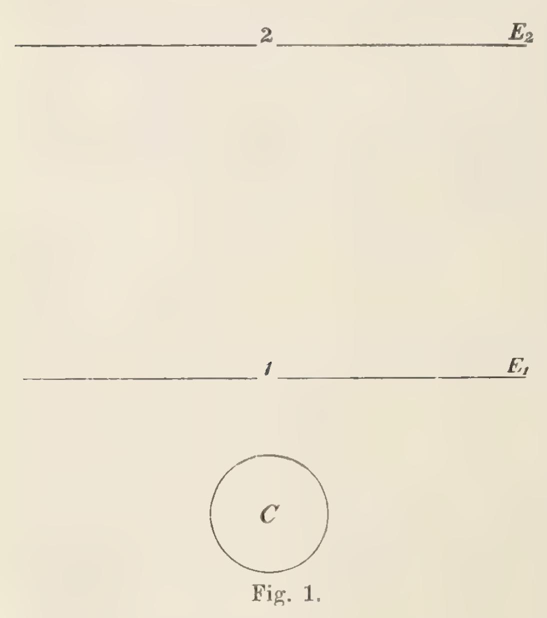


Fig. 1.

9. Pour isoler un faisceau lumineux déterminé nous recourrons au dispositif imaginé par Kirchhoff. Dans la figure 1 on a représenté par C le corps rayonnant, et par E_1 et E_2 deux écrans munis des ouvertures 1 et 2, dont les dimensions seront supposées être infiniment petites par rapport à leur distance r. Admettons que

le diélectrique M, qui s'étend autour de C, est isotrope, et que tout le système se meut d'une vitesse constante $\mathfrak{w}$. Les deux ouvertures déterminent alors, dans le milieu M, un faisceau de rayons, émis par le corps C; le mouvement lumineux de ce faisceau peut être décomposé en des vibrations de toutes les fréquences depuis 0 jusqu' à ∞. Pour un système mouvant, nous distinguerons les rayons d'après leurs fréquences et non pas d'après leurs longueurs d'onde, parce que, pour une fréquence donnée, la longueur d'onde varie avec la direction des rayons, et que c'est la fréquence qui en détermine les propriétés, comme cela est montré par la loi des mouvements correspondants. Fixons donc l'attention sur les vibrations dont les fréquences sont comprises entre n et $n + dn$; nous pouvons les regarder comme composées de deux composantes polarisées, l'une dans un plan arbitraire a, et l'autre dans un plan b perpendiculaire au premier. Soit $K\,dn$ l'intensité, dans le sens de notre définition, de la première composante; alors K sera nommé le pouvoir émissif de C relatif au faisceau, au diélectrique, et au plan de polarisation dont il a été question. Supposons ensuite qu'un faisceau de rayons de la fréquence n, polarisé dans le plan a, se dirige par les ouvertures 2 et 1 vers le corps C; de la partie des rayons que le corps ne réfléchit pas et qu'il ne laisse pas passer, une petite fraction de l'ordre $(\mathfrak{w})$ se dépense en travail mécanique (voir le § 1); le reste est converti en chaleur. Le rapport entre la quantité de chaleur développée et l'intensité du faisceau incident sera appelé le pouvoir absorbant de C relatif au faisceau, au diélectrique, et au plan de polarisation considérés; désignons ce pouvoir par A. Les quantités K et A dépendront de la nature du corps C ainsi que de sa température, de la nature du milieu M, de la fréquence des vibrations et enfin de la situation et de la grandeur des ouvertures 1 et 2; peut-être dépendront-elles de l'orientation du système par rapport à la direction de la translation. Nous démontrerons que le rapport des deux quantités K et A est indépendant de la nature du corps C, de la direction du plan de polarisation a, et de l'angle entre les rayons et la direction de la translation. Dans tout ceci nous avons toujours en vue des corps ayant une vitesse de translation commune. Quant à la manière dont les quantités K et A peuvent dépendre de la *grandeur* et de la *direction* de cette vitesse, c'est là une question dont nous ne nous occuperons qu'en dernier lieu. Voyons d'abord ce que deviennent les théorèmes de KIRCHHOFF pour un système de corps rayonnants se mouvant d'une vitesse donnée.

10. Nous admettrons, ainsi que le fait KIRCHHOFF pour un système en repos, que, dans un système mouvant, il peut y avoir des corps par lesquels les rayons ne sont ni réfléchis ni transmis; ces corps qui changent toute l'énergie incidente en chaleur et en travail mécanique seront nommés „parfaitement noirs", ou simplement „noirs". Leur pouvoir absorbant est l'unité; en effet, d'après la proposition du § 7, le développement de chaleur produit par un faisceau lumineux qui tombe sur un tel corps est égal à l'intensité du faisceau.

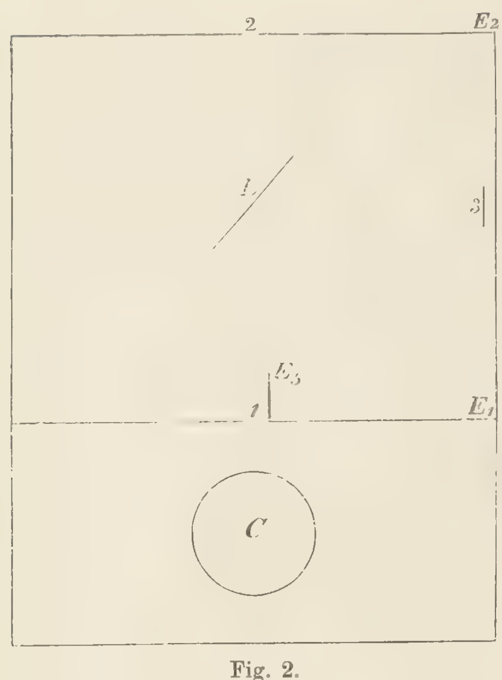


Fig. 2.

11. A partir d'ici nous supposerons, à moins que nous n'avertissions du contraire, que le milieu entourant le corps C soit l'éther; nous aurons ainsi l'avantage d'avoir toujours en vue un pouvoir émissif et un pouvoir absorbant bien déterminés. Plus tard, nous aurons l'occasion de revenir sur le cas où le milieu est un diélectrique isotrope quelconque.

Commençons par un corps C noir et imaginons que ce corps soit entouré de parois parfaitement noires à l'intérieur et parfaitement réfléchissantes à l'extérieur, de sorte que le système est protégé contre la radiation des corps environnants. Les écrans E_1 et E_2 formeront une partie des parois noires, tandis que l'ouverture 2 sera fermée par un plan noir 2; l'ouverture 1 restera ouverte. (Voir fig. 2, où provisoirement on doit faire abstraction des corps qui n'ont pas encore été nommés). Admettons que l'équilibre de température s'est établi; alors, cet équilibre ne sera pas dérangé par le rayonnement (§ 1). Il faut donc que la quantité de chaleur que le corps C perd par son rayonnement vers les parois soit égale à la quantité totale de chaleur que celles-ci produisent

dans C par leur rayonnement. C'est ici que les propositions des §§ 7 et 8 peuvent intervenir; en effet, en vertu de ces propositions, nous pouvons exprimer de la manière suivante le fait mentionné en dernier lieu: La somme des intensités des rayons émis par C est égale à la somme des intensités des rayons tombant sur ce corps. Sous cette dernière forme, le principe est tout-à-fait analogue à celui dont KIRCHHOFF s'est servi pour démontrer que le pouvoir émissif total d'un corps noir, pour l'ensemble des vibrations et pour les deux plans de polarisation, est indépendant de la nature du corps. KIRCHHOFF se sert encore, dans sa démonstration, d'un miroir parfait concave, par lequel il remplace le plan 2 et dont le centre coïncide avec celui de l'ouverture 1. En admettant que, dans un système mouvant, il peut exister un pareil miroir, — ce qui résultera d'ailleurs d'un théorème plus étendu des mouvements correspondants, que nous démontrerons au chapitre suivant, — on voit facilement que les raisonnements de KIRCHHOFF peuvent se répéter pour le système mouvant; on arrivera donc au même résultat, c. à d. que le pouvoir émissif d'un corps noir mouvant, pour l'ensemble des vibrations émises et pour les deux plans de polarisation, est indépendant de sa nature.

Ce théorème subsiste pour les vibrations dont les fréquences sont comprises entre n et $n + dn$, et qui sont polarisées dans le plan a; c'est ce que KIRCHHOFF a fait voir par un raisonnement qui s'applique également à un système mouvant. Quelques indications à ce propos pourront suffire. Dans sa démonstration, KIRCHHOFF imagine une lame transparente P, qu'il place sur le chemin des rayons, entre les ouvertures 1 et 2, de telle sorte que le plan incident des rayons coïncide avec le plan a, et que l'angle d'incidence est égal à l'angle de polarisation; puis il se sert d'un miroir parfait concave placé au point 3, à l'endroit de l'image de l'ouverture 2 par rapport à la lame P et dont le centre de courbure coïncide avec l'image du centre de l'ouverture 1 par rapport à cette même lame. Un dispositif tout pareil (fig. 2) peut être imaginé dans un système mouvant: la loi des mouvements correspondants nous apprend même que l'angle de polarisation est égal dans les deux cas, ainsi que le pouvoir réflecteur [1]) de la lame P relatif au plan de polarisation a. Maintenant, en considérant l'énergie que le corps C

[1]) Nous entendons ici par pouvoir réflecteur d'un corps le rapport des intensités réfléchie et incidente.

reçoit quand il y a au point 3 d'abord un plan noir 3 et puis le miroir parfait, et en comparant ensuite les deux quantités d'énergie avec celles qui sont en jeu lorsque C est remplacé par un autre corps noir C', KIRCHHOFF trouve une équation de la forme

$$\int_0^\infty (k_1 - k_2)\, r^2\, dn = 0.$$

Dans cette formule k_1 et k_2 désignent les pouvoirs émissifs de C et de C' relatifs au plan de polarisation a. Pour un système mouvant on obtient la même équation et on en déduit, avec KIRCHHOFF, que

$$k_1 = k_2.$$

On trouvera de la même manière $k'_1 = k'_2$, si k'_1 et k'_2 sont les pouvoirs émissifs de C et de C' relatifs au plan de polarisation b. Par conséquent, le pouvoir émissif d'un corps noir est indépendant de sa nature et de sa position. Cependant il n'a pas encore été démontré que $k'_1 = k_1$, c. à d. que le pouvoir émissif d'un corps noir est le même pour tous les plans de polarisation, ou, autrement dit, que le mouvement lumineux émis par un corps noir ne montre aucune polarisation rectiligne. En effet, nous ne pouvons pas suivre ici la marche de KIRCHHOFF, qui consiste à faire tourner le corps C d'un angle droit autour de l'axe du faisceau. Si l'on se figure que le plan b prend part à cette rotation, il est clair que, dans le cas de KIRCHHOFF, k'_1 n'a pas changé, mais on ne peut pas admettre la même chose pour un système mouvant, parce que, après la rotation, le plan b n'a plus la même position par rapport à la translation du système. Il faut donc faire intervenir maintenant des considérations un peu plus approfondies, qui nous montreront en même temps que le pouvoir émissif est indépendant de la direction des rayons par rapport à la translation.

12. Imaginons que tous les corps indiqués dans la figure 2 se trouvent à leurs places et supposons que l'angle d'incidence des rayons qui frappent la lame P, au lieu d'être égal à l'angle de polarisation, ait une grandeur quelconque. A l'endroit de l'image de l'ouverture 1 par rapport à la lame L nous nous figurerons un plan noir 4 de même grandeur que 1. (Ce plan n'a pas été indiqué dans la figure). L'écran E_5 servira à empêcher le rayonnement direct du plan 3 vers l'ouverture 1. L'équilibre de température doit subsister dans les deux cas où il y a eu

d'abord le plan noir 3, et ensuite le miroir parfait, d'où il résulte que l'intensité totale des rayons qui sont soustraits au corps C par suite de l'enlèvement du plan 3 est égale à l'intensité totale des rayons qui sont dirigés sur ce corps à cause de la présence du miroir 3. Soient k_3 le pouvoir émissif du plan 3 pour les rayons tombant sur le plan 4 et polarisés dans le plan d'incidence, k'_3 le même pouvoir pour les rayons polarisés dans un plan perpendiculaire au plan d'incidence; r et r' les pouvoirs réflecteurs de P par rapport aux deux plans de polarisation. Alors l'intensité des rayons que le plan 3 envoie à C est

$$\int_0^\infty k_3 r\, dn + \int_0^\infty k'_3 r'\, dn.$$

Après que le plan 3 a été remplacé par le miroir 3 le corps C reçoit, au lieu de la quantité précédente, 1° une partie de l'énergie qu'il a émise lui-même, savoir

$$\int_0^\infty k_1 r^2\, dn + \int_0^\infty k_1' r'^2\, dn;$$

2° une partie de l'énergie émise par le plan 4 à travers le plan P, et réfléchie d'abord par le miroir 3 et ensuite par la lame P; cette quantité est représentée par

$$\int_0^\infty k_4 r(1-r)\, dn + \int_0^\infty k_4' r'(1-r')\, dn. \text{ [1]}$$

Nous aurons donc l'égalité

$$\int_0^\infty k_3 r\, dn + \int_0^\infty k'_3 r'\, dn = \int_0^\infty k_1 r^2\, dn + \int_0^\infty k'_1 r'^2\, dn +$$
$$+ \int_0^\infty k_4 r(1-r)\, dn + \int_0^\infty k_4' r'(1-r')\, dn. \qquad (11)$$

[1]) On obtient cette expression en remarquant que la somme des pouvoirs réflecteur et transmetteur est égale à l'unité. Cela est vrai, non seulement pour un système en repos, mais aussi pour un système mouvant; on le démontre en se basant sur la loi des mouvements correspondants.

Cette équation peut être remplacée par une autre, plus simple. Figurons-nous un plan passant par la direction de la translation et par celle des rayons émis par C; il est évident que nous pourrons toujours placer la lame P de manière que ce plan coïncide avec le plan d'incidence a et qu'en même temps la direction des rayons réfléchis, c. à d. la direction de la ligne qui joint les plans 4 et 3, soit perpendiculaire à celle de la translation. L'équation (11) est donc, dans ce cas, une relation entre le pouvoir émissif d'un corps noir pour les vibrations dont le plan de polarisation a passe par la direction de la translation et le pouvoir émissif pour les vibrations polarisées dans un plan b perpendiculaire au premier. Admettons ensuite, ce qui semble bien permis, le principe suivant: la rotation d'un système mouvant, autour d'un axe parallèle à la direction de la translation, n'affecte aucun phénomène dans le système considéré par rapport à des axes de coordonnées tournant avec lui. Donc, si un corps a un pouvoir émissif K pour une certaine direction l d'émission et un certain plan V de polarisation, et qu'on le tourne ensuite, avec la ligne l et le plan V, d'un angle quelconque autour d'un axe ayant la direction indiquée, son pouvoir émissif relatif à l et V restera toujours K. Dans le cas où le corps est noir et que son pouvoir émissif est donc, suivant le paragraphe précédent, indépendant de sa position, nous pouvons en conclure que le pouvoir émissif est le même pour tous les faisceaux de rayons faisant le même angle avec la direction de la translation, et dont on peut faire coïncider les plans de polarisation par rotation autour d'un axe de cette direction. Cela est vrai en particulier: 1°. pour la direction d'émission parallèle à la translation, d'où il suit que, pour cette direction, le pouvoir émissif d'un corps noir est le même pour tous les plans de polarisation; 2°. pour toutes les directions perpendiculaires à celle de la translation, donc, e. a., pour les directions du plan 4 au plan 3, et vice versa, d'où il résulte que $k_4 = k_3$ et $k_4' = k_3'$. Car, si l'on fait tourner les plans de polarisation, l'un parallèle et l'autre perpendiculaire à la direction de la translation, d'un angle de 180° autour de cette dernière, chaque plan coïncidera avec sa position initiale.

Après ces remarques nous pouvons écrire pour l'équation (11):

$$\int_0^\infty (k_1 - k_3)\, r^2\, dn + \int_0^\infty (k_1' - k_3')\, r'^2\, dn = 0. \tag{12}$$

Nous aurions évidemment obtenu une équation de même forme si

nous avions supposé le rayonnement avoir lieu, non pas dans l'éther, mais dans un diélectrique isotrope quelconque. De même la manière dont nous dériverons de (12) l'égalité de k_1 et de k_3, et celle de k_1' et de k_3', peut rester la même dans ce dernier cas; pour plus de généralité nous supposerons donc dans les raisonnements suivants qu'un milieu isotrope quelconque se trouve des deux côtés de la lame P. Les deux coefficients de réflexion r et r' se calculent facilement au moyen des équations électromagnétiques. Soient d l'épaisseur de la lame, ν son indice de réfraction par rapport au milieu considéré, λ la longueur d'onde dans la lame (lorsqu'elle se trouve en repos) pour les rayons de la fréquence n; soient enfin ϕ l'angle d'incidence, et ψ celui de réfraction. On a, si $p = 2\pi d \cos\psi$,

$$r = \frac{(\nu^2 - 1)^2 \sin^2 \frac{p}{\lambda}}{(\nu^2 - 1)^2 \sin^2 \frac{p}{\lambda} + 4\nu^2 \cos^2\phi \cos^2\psi},$$

$$r' = \frac{(\nu^2 - 1)^2 (\cos^2\phi - \sin^2\psi)^2 \sin^2 \frac{p}{\lambda}}{(\nu^2 - 1)^2 (\cos^2\phi - \sin^2\psi)^2 \sin^2\frac{p}{\lambda} + 4\nu^2 \cos^2\phi \cos^2\psi}.$$

Admettons que ν ne diffère que très peu de l'unité, et posons $\nu^2 - 1 = \mu$; nous trouvons, en nous bornant aux puissances les moins élevées de μ:

$$p = 2\pi d \cos\phi, \quad r = \frac{\mu^2}{4\cos^4\phi} \sin^2\frac{p}{\lambda}, \quad \cos^2\phi - \sin^2\psi = \cos 2\phi,$$
$$r' = r \cos^2 2\phi.$$

L'égalité (12) peut donc s'écrire

$$\int_0^\infty \left\{(k_1 - k_3) + (k'_1 - k'_3)\cos^4 2\phi\right\} \mu^4 \sin^4\frac{p}{\lambda}\, dn +$$
$$+ \int_0^\infty (A\mu^5 + B\mu^6 + \ldots\ldots)\, dn = 0.$$

Si la première intégrale n'était pas nulle, nous pourrions, en choisissant pour μ une grandeur suffisamment petite, donner à cette intégrale une valeur aussi grande que nous le voudrions par rapport aux

autres termes et le premier membre ne pourrait s'annuler; il faut donc, pour que l'équation soit vraie, que la première intégrale disparaisse et que l'on ait

$$\int_0^\infty \left\{(k_1 - k_3) + (k_1' - k_3') \cos^4 2\Phi\right\} \mu^4 \sin^4 \frac{p}{\lambda}\, dn = 0. \tag{13}$$

Nous pouvons déduire de cette équation la suivante

$$(k_1 - k_3) + (k'_1 - k'_3) \cos^4 2\Phi = 0, \tag{14}$$

à laquelle on arrive par les mêmes raisonnements dont KIRCHHOFF s'est servi. L'équation (14) est une première relation qui peut nous servir à écrire l'égalité (12) de la manière suivante

$$\int_0^\infty (k'_1 - k'_3)(r'^2 - r^2 \cos^4 2\Phi)\, dn = 0. \tag{15}$$

Maintenant on a, à une quantité de l'ordre μ^2 près,

$$\frac{r'}{r} = (\cos^2 \Phi - \sin^2 \psi)^2,$$

d'où il résulte, après quelques réductions simples, et si l'on néglige des grandeurs de l'ordre μ^6,

$$r'^2 - r^2 \cos^4 2\Phi = \frac{\cos^3 2\Phi \sin^2 \Phi}{4 \cos^8 \Phi} \mu^5 \sin^4 \frac{p}{\lambda};$$

Cette équation nous permet d'écrire (15) sous la forme

$$\int_0^\infty (k_1' - k_3') \mu^5 \sin^4 \frac{p}{\lambda}\, dn = 0,$$

égalité de la même forme que (13), de sorte qu'on en déduit

$$k_1' = k_3'. \tag{16}$$

De même on aura, en vertu de (14)

$$k_1 = k_3. \tag{17}$$

Les équations (16) et (17) sont vraies en particulier si, sans changer le plan d'incidence, nous choisissons pour la direction des rayons émis celle de la translation. Dans ce cas cependant on a $k'_1 = k_1$, comme nous l'avons démontré plus haut. En désignant les deux quantités par k, on a également suivant (16) et (17) $k'_2 = k_2 = k$, et ensuite pour toute direction parallèle au plan a

$$k'_1 = k_1 = k.$$

Il a donc été démontré par cela que le pouvoir émissif d'un corps noir, pour les vibrations dont le plan a de polarisation passe par la direction de la translation, est égal au pouvoir émissif pour les vibrations polarisées dans un plan b perpendiculaire au premier. Il en résulte que les rayons émis par un corps noir mouvant sont entièrement sans polarisation rectiligne; en effet, le plan de polarisation devrait, pour des raisons de symétrie, coincider, soit avec le plan a, soit avec b, ce qui signifierait que les pouvoirs émissifs par rapport à ces deux plans ne seraient pas égaux, contrairement au résultat obtenu.

On peut encore déduire des équations (16) et (17) que le pouvoir émissif ne dépend pas de la direction des rayons.

En fin de compte, on a pour le rayonnement d'un corps noir mouvant la formule suivante, correspondant à celle de KIRCHHOFF pour un système en repos,

$$k = f_\nu \frac{d\sigma_1 \, d\sigma_2 \cos \vartheta_1 \cos \vartheta_2}{r^2} \tag{18}$$

Dans cette formule $d\sigma_1$ et $d\sigma_2$ sont les grandeurs des ouvertures 1 et 2, ϑ_1 et ϑ_2 les angles aigus que leurs normales font avec la ligne qui joint leurs centres, r la longueur de cette ligne, tandis que le facteur f_ν dépend de la fréquence des vibrations, de la température du corps rayonnant et de l'indice de réfraction ν du milieu ambiant; il est indépendant de la direction des rayons. Ce facteur f_ν sera nommé, dans la suite, le pouvoir émissif spécifique d'un corps noir. Ajoutons que l'équation (18) exprime la loi de l'égalité du rayonnement mutuel direct de deux plans noirs.

13. Considérons maintenant des corps rayonnants quelconques. Après avoir trouvé, dans les numéros précédents, que les propriétés du rayonnement d'un corps noir ne changent pas par la translation, il nous sera

facile de démontrer pour tout autre corps en mouvement la loi que KIRCHHOFF a trouvée pour un corps en repos, à savoir, que le rapport de ses pouvoirs émissif et absorbant a une valeur indépendante de sa nature. Outre les artifices déjà employés dans la considération des corps noirs KIRCHHOFF se sert, pour arriver à sa loi, d'un théorème de réciprocité très général dont la formule (18) représente un cas particulier, et qu'il exprime à peu près de la façon suivante: Figurons-nous, entre les plans noirs 1 et 2 de la même température, des corps réfléchissant, réfractant, et absorbant d'une manière quelconque les rayons que ces deux plans s'envoient. Fixons ensuite l'attention sur le faisceau allant de 1 à 2 et décomposons, dans le voisinage du plan 2, la partie dont les fréquences sont comprises entre n et $n + dn$ en deux composantes, polarisées dans les plans a_2 et b_2, perpendiculaires entre eux; soit Hdn l'intensité de la première composante. Considérons de même le faisceau allant de 2 à 1 par le même chemin que prend le premier faisceau, et décomposons, de nouveau dans le voisinage du plan 2, la partie des rayons dont les fréquences sont comprises entre n et $n + dn$, en deux composantes polarisées en a_2 et b_2; soit $H'dn$ la partie de la première composante qui arrive au plan 1. On a alors

$$H = H'.$$

Or, si l'on admet cette proposition pour un système en repos, if faut l'admettre également pour un système mouvant. Remarquons, pour le faire voir, que l'expression que KIRCHHOFF trouve pour la grandeur H peut être décomposée en trois facteurs. Le premier dépend de la grandeur et de la position relative des différents corps, le deuxième détermine l'affaiblissement des rayons causé par leur réflexion, réfraction et absorption, et le troisième n'est autre chose que le pouvoir émissif spécifique d'un corps noir (voir le n°. précédent) que nous désignerons par f_ν dans le cas d'un système en repos. L'expression pour H' se compose de trois facteurs analogues, le troisième ayant de nouveau la valeur f_ν, si nous supposons que les espaces dans le voisinage immédiat des deux plans noirs soient remplis d'éther tous les deux.

Or, pour passer des grandeurs H et H' aux grandeurs H_1 et H'_1 qui jouent le même rôle dans le système mouvant, il suffit de remplacer dans toutes les deux f_ν par le coefficient f (c'est à dire par la valeur que prend f_ν dans notre formule (18) dans le cas de l'éther). Le théorème des états correspondants nous apprend que les autres facteurs ne sont

pas changés par la translation. Quant au coefficient f, il ressort de nos considérations précédentes qu'il a la même valeur pour les deux plans noirs. Par conséquent, l'égalité $H = H'$ entraîne l'égalité $H_1 = H'_1$. Ce théorème une fois démontré nous pouvons suivre exactement la même marche que KIRCHHOFF. Nous arriverons ainsi à la formule

$$\frac{K}{A} = k,$$

où K et A sont les pouvoirs émissif et absorbant du corps considéré, tandis que k est le pouvoir émissif d'un corps noir de la même température. Il est à peine nécessaire de rappeler que cette loi est vraie aussi bien pour un milieu transparent quelconque que pour l'éther.

14. A la fin de ses recherches KIRCHHOFF indique une conséquence importante que nous pouvons de nouveau étendre à un système mouvant. Il fait voir qu'un système soustrait à l'échange de chaleur par des parois parfaitement réfléchissantes, est le siège d'un „rayonnement noir", c'est à dire que chaque faisceau lumineux, à l'intérieur du système, peut être regardé comme étant émis par un corps noir de la température du système. „La vérité de cette conclusion est évidente si l'on remarque qu'un faisceau de direction opposée est, à la fin, totalement absorbé dans les réflexions répétées qu'il subit". Les mêmes considérations s'appliquent à un système mouvant et on peut en conclure que le rayonnement noir existera dans tout système entouré de parois parfaitement réfléchissantes. [1]) Dans cet état de rayonnement chaque élément de volume d'un corps diélectrique contient une quantité d'énergie électromagnétique dont la grandeur est étroitement liée au pouvoir émissif spécifique f_ν d'un corps noir. Afin de démontrer cela pour l'éther, nous fixerons notre attention sur un quelconque des faisceaux lumineux qui s'entrecroisent en un point P de ce milieu; nous donnerons aux rayons de ce faisceau des directions contenues dans un cône à ouverture $d\omega$ infiniment petite, dont l'axe coïncide avec l'axe des z. Nous ne considérons que les vibrations ayant des fréquences entre n et $n + dn$, et

[1]) Les considérations précédentes ne prouvent ce théorème que dans une première approximation dans laquelle on néglige les quantités du second ordre. Cependant, en se basant sur la thermodynamique, VON MOSENGEIL en a donné une démonstration pour un système animé d'une vitesse quelconque. (K v. MOSENGEIL, Theorie der stationären Strahlung in einem gleichförmig bewegten Hohlraum. *Ann. d. Physik.* Bd 22. 1907.)

polarisées dans un plan a. D'après ce qui a été dit tout à l'heure, on trouve pour la valeur moyenne (voir le numéro 5) $\mathfrak{S}'_z$ du courant d'énergie apparent dû à la partie des rayons mentionnée, la formule

$$\mathfrak{S}'_z = f\, d\omega\, dn. \tag{19}$$

Or, puisque pour un système en repos

$$\mathfrak{S}_z = c\, \overline{U},$$

$U = \frac{1}{2}(\mathfrak{E}^2 + \mathfrak{H}^2)$ désignant l'énergie moyenne par unité de volume, on trouve dans ce cas pour un système mouvant

$$\mathfrak{S}'_z = \frac{1}{2} c (\mathfrak{E}'^2_x + \mathfrak{H}'^2_y),$$

d' où l'on tire à l'aide de (2)

$$\overline{\mathfrak{S}'_z} = \frac{1}{2} c (\overline{\mathfrak{E}^2_x} + \overline{\mathfrak{H}^2_y}) \left(1 - \frac{2\mathfrak{w}_z}{c}\right)$$

ou bien

$$\overline{\mathfrak{S}'_z} = c\overline{U_z}\left(1 - \frac{2\mathfrak{w}_z}{c}\right),$$

si l'on désigne par U_z l'énergie due au faisceau considéré.

Pour le faisceau de direction opposée, dont U_{-z} soit l'énergie par unité de volume, on trouve de la même manière

$$\overline{\mathfrak{S}'_{-z}} = c\overline{U_{-z}}\left(1 + \frac{2\mathfrak{w}_z}{c}\right).$$

Or, l'équation (19) détermine la valeur de $\mathfrak{S}'_{-z}$ tout aussi bien que celle de $\mathfrak{S}'_z$, de sorte qu'on trouve

$$c\,(U_{-z} + U_z) = 2 f\, d\omega\, dn,$$

ce qui donne pour l'énergie U due aux faisceaux de toutes les directions

$$\overline{U} = \frac{4\pi f\, dn}{c}. \tag{20}$$

Une quantité égale d'énergie appartient à l'autre partie des rayons polarisée dans le plan b perpendiculaire au plan a.

Enfin un pareil résultat peut être obtenu pour un milieu transparent quelconque. On trouvera

$$U = \frac{4 \pi f_\nu \, dn}{c}. \tag{20'}$$

15. Après avoir examiné, dans ce qui précède, les propriétés du rayonnement dans un système animé d'une vitesse uniforme, nous allons maintenant comparer entre eux les phénomènes du rayonnement dans deux systèmes ayant des vitesses différentes. Cela peut se faire le plus simplement en supposant que l'un des systèmes est en repos. Posons donc la question suivante: Comment le pouvoir émissif spécifique d'un corps noir est-il modifié si ce corps, d'abord en repos, est animé ensuite d'un mouvement uniforme de translation sans que sa température ait changée? Cette question a un sens déterminé parce que nous avons défini ce qu'il faut entendre par l'égalité des températures de deux corps appartenant à des systèmes différents; nous avons déjà dit qu'on admet généralement que cet équilibre existe lorsque l'intensité des mouvements moléculaires est la même dans les deux corps [1]. En désignant cette dernière grandeur par H, nous pouvons poser

$$f_\nu = \psi(H, n, \mathfrak{w}_x, \mathfrak{w}_y, \mathfrak{w}_z).$$

Désignons par $f_{\nu 0}$ le pouvoir émissif spécifique d'un corps noir en repos, et ayant la même température. En admettant que, pour des valeurs de $\mathfrak{w}$ peu différentes de zéro, la fonction ψ puisse être développée en série de Taylor, on a

$$f_\nu = f_{\nu 0} + \alpha \mathfrak{w}_x + \beta \mathfrak{w}_y + \gamma \mathfrak{w}_z,$$

en négligeant toujours les quantités du second ordre. Maintenant, il est plausible que la grandeur f_ν ne dépendra pas de la direction de $\mathfrak{w}$, puisque nous attribuons au milieu les mêmes propriétés dans toutes les directions. Donc, si nous remplaçons $\mathfrak{w}_x$ par $-\mathfrak{w}_x$, ou $\mathfrak{w}_y$ par $-\mathfrak{w}_y$, ou enfin $\mathfrak{w}_z$ par $-\mathfrak{w}_z$, f_ν ne doit pas changer; il en résulte que les cœfficients α, β et γ sont nuls, de sorte que

$$f_\nu = f_{\nu 0}.$$

[1]) Nous entendrons par cela l'énergie cinétique d'une molécule due au mouvement de son centre de gravité.

Ainsi le pouvoir émissif d'un corps noir mouvant, pour une fréquence relative quelconque, est égal à celui d'un corps noir en repos, pour la même fréquence. Ce résultat, auquel nous n'avons pu arriver que grâce à des définitions proprement choisies, nous apprend en particulier que, à l'intérieur d'un système mouvant soustrait à l'échange de chaleur, la densité de l'énergie, en un point quelconque de l'éther, suivra les lois de BOLTZMANN et de WIEN, tandis que le pouvoir émissif, dans un milieu transparent quelconque, est proportionnel à ν^2.

16. Considérons enfin d'un peu plus près l'état de rayonnement noir Q existant dans l'éther à l'intérieur d'un système mouvant, et de température constante ϑ. On a, pour la même température, un état analogue de rayonnement noir dans un système qui est en repos; désignons cet état par P. En troisième lieu on peut imaginer, dans le système mouvant, un état de rayonnement P' qui est l'état „correspondant" à P, dans le sens indiqué au numéro 2. Or, je dis que l'état Q est identique à l'état P'. On croirait peut-être que cela n'exige plus de démonstration puisque, grâce au théorème des mouvements correspondants, l'état P' représente une solution *possible* des équations électromagnétiques. Toutefois, bien que l'état P' soit *possible*, il n'a pas encore été démontré que c'est l'état *qui existe en réalité*. Pour combler cette lacune il suffit de considérer les propriétés caractéristiques qui peuvent servir à déterminer l'état Q. Ce sont les deux suivantes:

1°. Dans l'état Q il y a des faisceaux lumineux de toutes les directions, mais tels que, la fréquence relative étant donnée, l'intensité est la même pour chaque direction des rayons et pour chaque plan de polarisation. (Voir le numéro 14).

2°. Dans l'état Q l'énergie moyenne par unité de volume due à l'ensemble des faisceaux est, pour une fréquence donnée, la même que dans l'état P. (Voir le numéro précédent).

Or, ces mêmes propriétés sont caractéristiques pour l'état P'; pour la première cela résulte immédiatement de ce que P' est l'état correspondant à l'état P qui, lui-même, présente la propriété en question. Quant à la seconde, nous allons là démontrer dans le numéro suivant.

17. Distinguons par les indices 1 et 2 les quantités qui se rapportent au système en repos et au système mouvant. Soit, dans l'état P, U_1 l'énergie moyenne par unité de volume, pour une température et une fréquence données; soit U_2 la même quantité dans l'état P'. Nous avons

$$U_1 = \frac{1}{2}(\mathfrak{E}_1^{\,2} + \mathfrak{H}_1^{\,2}), \qquad \overline{U_2} = \frac{1}{2}(\overline{\mathfrak{E}_2^{\,2}} + \overline{\mathfrak{H}_2^{\,2}}),$$

d'où l'on déduit à l'aide de (2),

$$\overline{\mathfrak{E}^2_{2x}} + \overline{\mathfrak{H}^2_{2x}} = \overline{\mathfrak{E}'^2_{2x}} + \overline{\mathfrak{H}'^2_{2x}} - \frac{2}{c}(\mathfrak{w}_y \overline{\mathfrak{S}'_{2y}} + \mathfrak{w}_z \overline{\mathfrak{S}'_{2z}}), \text{ etc.}$$

Or, d'après ce qui a été dit au numéro 3 les valeurs moyennes des quantités correspondantes sont égales, donc

$$\overline{\mathfrak{E}'^2_{2x}} + \overline{\mathfrak{H}'^2_{2x}} = \overline{\mathfrak{E}^2_{1x}} + \overline{\mathfrak{H}^2_{1x}},$$

et

$$\overline{\mathfrak{S}'_{2y}} = \overline{\mathfrak{S}_{1y}} = 0, \qquad \overline{\mathfrak{S}'_{2z}} = \overline{\mathfrak{S}_{1z}} = 0,$$

puisque, dans un système en repos de température invariable, la valeur moyenne du courant de Poynting est zéro. On a donc enfin

$$\overline{\mathfrak{E}^2_{2x}} + \overline{\mathfrak{H}^2_{2x}} = \overline{\mathfrak{E}^2_{1x}} + \overline{\mathfrak{H}^2_{1x}}, \text{ etc.} \tag{21}$$

d'où l'on tire

$$\overline{U_2} = \overline{U_1}.$$

Appelons encore, à ce propos, l'attention sur quelques propriétés du rayonnement noir. Premièrement on peut démontrer que la valeur moyenne de la pression exercée par ce rayonnement est normale à la surface, et égale au tiers de l'énergie totale par unité de volume. On a [1]), si $U^{(t)}$ désigne l'énergie totale par unité de volume, prise pour l'ensemble des vibrations,

$$\overline{p} = -\overline{X_{x2}} = -\left\{\overline{\mathfrak{E}^2_{2x}} - \frac{1}{2}\overline{\mathfrak{E}^2_2} + \overline{\mathfrak{H}^2_{2x}} - \frac{1}{2}\overline{\mathfrak{H}^2_2}\right\} = \frac{1}{3}\overline{U_2^{(t)}} = \frac{1}{3}\overline{U_1^{(t)}}$$

$$\overline{X_{y2}} = \overline{\mathfrak{E}_{2x}\mathfrak{E}_{2y}} + \overline{\mathfrak{H}_{2x}\mathfrak{H}_{2y}} = \overline{\mathfrak{E}'_{2x}\mathfrak{E}'_{2y}} + \overline{\mathfrak{H}'_{2x}\mathfrak{H}'_{2y}} - \frac{1}{c^2}(\mathfrak{w}_x \overline{\mathfrak{S}'_{2y}} + \mathfrak{w}_y \overline{\mathfrak{S}'_{2x}}) =$$

$$= \overline{\mathfrak{E}_{1x}\mathfrak{E}_{1y}} + \overline{\mathfrak{H}_{1x}\mathfrak{H}_{1y}} - \frac{1}{c^2}(\mathfrak{w}_x \overline{\mathfrak{S}_{1y}} + \mathfrak{w}_y \overline{\mathfrak{S}_{1x}}) = \overline{X_{y1}}.$$

[1]) M. E. V. 14 n°. 7. (A la rigueur il faudrait ajouter certains termes provenant du mouvement du système, mais les valeurs moyennes de ces termes sont toutes du second ordre. On s'en convaincra en consultant M. E. V. 14 n°. 59 *b*. Comparer aussi le n°. 4 du présent mémoire).

Les tensions tangentielles sont donc égales à celles dans un système en repos, c'est-à-dire qu'elles sont nulles comme ces dernières.

En second lieu il importe de remarquer qu'un système qui est le siège du rayonnement noir possède, par cela-même, une certaine masse électromagnétique. Désignant par $\mathfrak{G}^a$ la quantité de mouvement électromagnétique par unité de volume, on a

$$\mathfrak{G}^a = \frac{1}{c}\,[\mathfrak{E}.\,\mathfrak{H}],$$

d'où l'on tire après quelques réductions simples, en se servant des formules (2)

$$\mathfrak{G}^a = \frac{4}{3}\,\frac{U^{(t)}}{c^2}\,\mathfrak{w}.$$

Il convient donc d'attribuer au système une masse électromagnétique dont la grandeur par unité de volume, c. à d. la densité ρ^a, est donnée par

$$\rho^a = \frac{4}{3}\,\frac{U^{(t)}}{c^2}\ [1])$$

18. Dans les numéros précédents nous avons été conduits à la conclusion que les pouvoirs émissifs spécifiques d'un corps noir mouvant et d'un corps noir en repos sont égaux si la température est la même dans les deux cas, ou, ce qui revient au même, si l'énergie cinétique moyenne d'une molécule a la même valeur dans ces cas. Dans le dernier chapitre nous trouverons une vérification de cette conclusion, ce qui confirmera en même temps l'hypothèse fondamentale que nous avons faite en appliquant au rayonnement dans un système mouvant la seconde loi de la thermodynamique.

Chapitre II.

19. Il a été démontré par M. Lorentz [2]) qu'on peut décrire les phénomènes du rayonnement dans un système en repos, en se servant de cer-

[1]) Ce résultat s'accorde avec celui obtenu par von Mosengeil l. c. p. 895.

[2]) H. A. Lorentz. On the radiation of heat in a system of bodies having a uniform temperature. *Amsterdam Proceedings*, Vol. 8. 1905.

taines „forces électromotrices" fictives, qu'on se représente comme agissant dans chaque élément de volume d'un corps rayonnant, de telle sorte qu'elles sont parfaitement déterminées par l'état de cet élément. Dans la déduction des expressions mathématiques pour ces forces électromotrices, M. LORENTZ s'appuie sur la loi de KIRCHHOFF, et sur les équations électromagnétiques d'un système en repos.

Nous avons vu, dans le chapitre précédent, que la loi de KIRCHHOFF reste vraie pour un système mouvant. Si donc on réussit à établir, pour un pareil système, des équations correspondant aux formules électromagnétiques ordinaires, on peut présumer que les phénomènes du rayonnement dans un système mouvant puissent également être expliqués à l'aide de certaines forces électromotrices. C'est ce qui a lieu en effet, comme nous le ferons voir dans ce chapitre.

20. Les équations dont nous aurons besoin pour notre but ne sont pas celles qui relient entre elles les grandeurs fondamentales, $\mathfrak{d}'$ et $\mathfrak{h}'$ [1]) de la théorie des électrons, mais les formules qui déterminent les „valeurs moyennes" de ces grandeurs. Il ne faut pas confondre ces „valeurs moyennes" avec celles dont nous avons parlé au premier chapitre; tandis que ces dernières étaient prises pour un certain intervalle de *temps*, il s'agit maintenant des valeurs moyennes prises pour un certain intervalle d'espace [2]). Ce sont ces valeurs moyennes „géométriques" qui se présentent à l'observation et non pas les grandeurs primitives, qui peuvent subir des changements très compliqués, même dans un espace trop petit pour être distingué. On obtiendra les relations entre les valeurs moyennes en égalant les valeurs moyennes des deux membres des équations primitives. Avant de faire cela, nous allons expliquer brièvement ce que nous entendrons, pour un système mouvant, par la valeur moyenne d'une grandeur.

21. Considérons un espace S, infiniment petit dans le sens physique; cet espace renfermera un grand nombre d'électrons et les grandeurs électromagnétiques, telles que $\mathfrak{d}'$ et $\mathfrak{h}'$, présenteront, à un moment donné, des valeurs très différentes dans les divers points de S. Fixons notre attention sur une quelconque A de ces grandeurs, soit un vecteur, soit une grandeur scalaire; puis, calculons, pour un moment déterminé, l'intégrale

[1]) Voir M. E. V 14 n° 1. Le vecteur $\mathfrak{d}$ signifie le déplacement diélectrique dans l'éther (elektrische Erregung), tandis que le vecteur $\mathfrak{h}$ représente la force magnétique.

[2]) Elles sont nommées „Mittelwerte" dans M. E.

$$\bar{A} = \frac{1}{S}\int A\, dS;$$

$\bar{A}$ sera nommée la valeur moyenne de A et sera attribuée à un certain point P arbitrairement choisi dans l'espace S. Nous calculerons la valeur moyenne $\bar{A}'$ pour un autre point P' en prenant l'intégrale pour un volume S' que nous obtiendrons en donnant à S une translation parallèle et égale à PP'. Cela posé, $\bar{A}$ sera une fonction complètement déterminée des coordonnées et du temps, d'où tous les changements irréguliers, d'un point à un autre, ont disparu. La grandeur $\bar{A}$ peut aussi être regardée comme fonction des coordonnées relatives et du temps local t', ce qui, dans notre cas, est même préférable. Comme les équations électromagnétiques contiennent des dérivées par rapport à t' et aux coordonnées relatives, on se servira, en prenant les valeurs moyennes, des égalités

$$\overline{\frac{\partial A}{\partial x}} = \frac{\partial \bar{A}}{\partial x}, \qquad \overline{\frac{\partial A}{\partial t'}} = \frac{\partial \bar{A}}{\partial t'},$$

exprimant que la valeur moyenne de la dérivée d'une grandeur par rapport à une quelconque des variables est égale à la dérivée de la valeur moyenne de cette grandeur par rapport à cette variable. On se convaincra facilement de la vérité de ces règles en se rendant compte de leur signification, et on remarquera que, quoique dans la dernière formule t' signifie le temps *local*, elle n'en reste pas moins vraie.

22. Prenons maintenant les valeurs moyennes dans les équations fondamentales de la théorie des électrons pour un système mouvant. Ces équations sont les suivantes [1])

$$div\, \mathfrak{d}' = \left(1 - \frac{(\mathfrak{w}.\mathfrak{u})}{c^2}\right)\rho, \qquad \text{(I')}$$

$$rot\, \mathfrak{h}' = \frac{1}{c}(\dot{\mathfrak{d}}' + \rho\mathfrak{u}), \qquad \text{(III')}$$

$$rot\, \mathfrak{d}' = -\frac{1}{c}\dot{\mathfrak{h}}', \qquad \text{(IV')}$$

$$div\, \mathfrak{h}' = 0, \qquad \text{(V')}$$

où l'on a choisi pour variables indépendantes les coordonnées relatives x, y, z, et le temps local t'. Il s'agit en premier lieu des valeurs moyen-

[1]) M. E. V. 14 N°. 10.

nes de ρ et de $\rho\mathfrak{u}$. Nous ne considérons que des systèmes non magnétiques. Alors on a suivant M. E. V 14 n°. 29 et n°. 30, pour un système en repos, les égalités

$$\rho = - div\,\mathfrak{P} + N_1 e_1 + N_2 e_2 + \ldots\ldots\ldots,$$

$$\overline{\rho\mathfrak{u}} = \dot{\mathfrak{P}} + N_1 e_1 \mathfrak{u}_1 + N_2 e_2 \mathfrak{u}_2 + \ldots\ldots\ldots,$$

les premiers termes des seconds membres provenant des „Polarisationselektronen" et les termes suivants des „Leitungselektronen" comme ils sont nommés dans M. E. $\mathfrak{P}$ est le moment électrique par unité de volume, N, e et $\mathfrak{u}$ représentent le nombre par unité de volume, la charge électrique et la vitesse des électrons de la deuxième espèce.

Il est facile d'étendre ces équations à un système mouvant: on trouve les mêmes formules, si l'on entend par $\mathfrak{u}$ la vitesse *relative* de l'électron, et si en même temps on prend pour variables indépendantes les coordonnées relatives et le temps *universel t*. En introduisant au lieu de cette dernière grandeur le temps *local t'*, et en désignant par $\mathfrak{P}'$ le moment électrique par unité de volume pour un système mouvant, on obtient

$$\bar{\rho} = - div\,\mathfrak{P}' + \frac{1}{c^2}(\mathfrak{w}\,.\,\dot{\mathfrak{P}}') + N_1 e_1 + N_2 e_2 + \ldots\ldots,$$

$$\overline{\rho\mathfrak{u}} = \dot{\mathfrak{P}}' + N_1 e_1 \mathfrak{u}_1 + N_2 e_2 \mathfrak{u}_2 + \ldots\ldots\ldots$$

Maintenant, en prenant les valeurs moyennes dans l'équation (I'), et en posant $\mathfrak{d}' = \mathfrak{E}'$, nous trouvons

$$div\,\mathfrak{E}' = \Sigma Ne - div\,\mathfrak{P}' + \frac{1}{c^2}(\mathfrak{w}\,.\,\dot{\mathfrak{P}}') - \frac{1}{c^2}(\mathfrak{w}\,.\left\{\dot{\mathfrak{P}}' + \Sigma Ne\,\mathfrak{u}\right\}),$$

ou

$$div\,(\mathfrak{E}' + \mathfrak{P}') = \Sigma Ne\left(1 - \frac{(\mathfrak{w}.\,\mathfrak{u})}{c^2}\right),$$

la somme étant étendue à tous les électrons de la seconde espèce. Si l'on pose

$$\mathfrak{E}' + \mathfrak{P}' = \mathfrak{D}',\ \Sigma Ne\left(1 - \frac{(\mathfrak{w}.\,\mathfrak{u})}{c^2}\right) = \rho',$$

la dernière équation devient

$$div\,\mathfrak{D}' = \rho'. \qquad (\mathrm{I}''')$$

Prenant ensuite les valeurs moyennes dans l'équation (III') et posant

$$\mathfrak{h}' = \mathfrak{H}' \text{ [1]} \qquad \Sigma\, Ne\, \mathfrak{u} = \mathfrak{J}' \text{ [2]}$$

on est conduit à la formule

$$rot\, \mathfrak{H}' = \frac{1}{c} (\dot{\mathfrak{E}}' + \dot{\mathfrak{P}}' + \mathfrak{J}') = \frac{1}{c} (\dot{\mathfrak{D}}' + \mathfrak{J}').$$

Il est naturel de nommer $\mathfrak{J}'$ le courant de conduction pour un système mouvant, et $\dot{\mathfrak{D}}'$ le courant de déplacement; en désignant par $\mathfrak{C}'$ le courant total, on a simplement

$$rot\, \mathfrak{H}' = \frac{1}{c} \mathfrak{C}'. \qquad \text{(III}'''\text{)}$$

Enfin, on tire des équations (IV′) et (V′)

$$rot\, \mathfrak{E}' = -\frac{1}{c} \dot{\mathfrak{H}}', \qquad \text{(IV}'''\text{)}$$

$$div\, \mathfrak{H}' = 0. \qquad \text{(V}'''\text{)}$$

Ce sont les équations (I‴), (III‴), (IV‴) et (V‴) qu'il s'agissait d'obtenir.

Résumons encore les relations par lesquelles les grandeurs distinguées par des accents sont liées aux grandeurs représentées par des symboles sans accent:

$$\mathfrak{E}' = \mathfrak{E} + \frac{1}{c} [\mathfrak{w}.\, \mathfrak{H}], \qquad \mathfrak{H}' = \mathfrak{H} - \frac{1}{c} [\mathfrak{w}.\, \mathfrak{E}],$$

$$\mathfrak{D}' = \mathfrak{D} + \frac{1}{c} [\mathfrak{w}.\, \mathfrak{H}],$$

$$\mathfrak{C}' = \mathfrak{C} + \frac{1}{c} [\mathfrak{w}.\, \dot{\mathfrak{H}}],$$

$$\rho' = \rho - \frac{1}{c^2} (\mathfrak{w}.\, \mathfrak{J}), \qquad \rho = \Sigma\, Ne.$$

Nous nous contenterons ici de mentionner ces relations, en renvoyant à l'article cité de M. E. pour des renseignements plus détaillés. Obser-

[1]) M. E. V. 14 n°. 33. On a ici $\mathfrak{h}' = \mathfrak{B} - \frac{1}{c} [\mathfrak{w}.\mathfrak{E}]$ ce qui devient $\mathfrak{H} - \frac{1}{c} [\mathfrak{w}.\mathfrak{E}]$ ou $\mathfrak{H}'$ pour un milieu non magnétique.

[2]) M. E. V 14 n° 29.

vons seulement que, dans les équations précédentes, $\mathfrak{E}$ est la force électrique, c. à d. la force agissant par unité de charge lorsque la charge est en repos par rapport à l'éther; $\mathfrak{E}'$ est la force agissant par unité de charge, lorsque celle-ci est en repos *relatif* par rapport au système mouvant. Puis $\mathfrak{H}$ est la force magnétique, $\mathfrak{D}$ le déplacement diélectrique, $\mathfrak{C}$ le courant électrique total pour un système sans mouvement; pour un système mouvant, le vecteur $\mathfrak{C}'$ prend la place de $\mathfrak{C}$: c'est pourquoi nous avons nommé $\mathfrak{C}'$ le courant électrique pour un tel système, dénomination qui se recommande d'ailleurs parce que nous trouverons, dans le numéro 26, que le développement de chaleur, dans un corps mouvant, dépend de $\mathfrak{C}'$ de la même manière dont il est déterminé par $\mathfrak{C}$ dans un système en repos. Enfin, la formule montre immédiatement que ρ est la valeur moyenne de la densité des charges produites par les électrons de la seconde espèce. Ainsi ρ' diffère de ρ quand il y a un courant de conduction.

Remarquons enfin que des équations (I‴), (III‴), (IV‴) et (V‴), qui se rapportent à un système mouvant, on peut revenir aux formules pour un système en repos, en égalant à zéro la vitesse $\mathfrak{w}$, ce qui revient à omettre les accents dans les premières équations. On obtiendra ainsi les équations (I″), (III″), (IV″) et (V″) de M. E. N° 33, pour peu que l'on suppose qu'il n'y ait pas d'aimantation.

23. Les équations électromagnétiques principales ont donc pour un système mouvant exactement la même forme que pour un système en repos. Il y a cependant à considérer encore deux autres équations, dont la première exprime une relation entre le moment électrique $\mathfrak{P}'$ et la force électrique $\mathfrak{E}'$, tandis que la seconde contient une relation entre le courant de conduction $\mathfrak{J}'$ et la force $\mathfrak{E}'$. D'après M. E. V 14 N° 50 ces relations peuvent s'écrire

$$\mathfrak{P}' = (\varkappa)\mathfrak{E}', \qquad \mathfrak{J}' = (\sigma)\mathfrak{E}', \tag{22}$$

avec la signification suivante des nouveaux symboles:

$$\mathfrak{P}_x' = \varkappa_{11}\mathfrak{E}_x' + \varkappa_{12}\mathfrak{E}_y' + \varkappa_{13}\mathfrak{E}_z', \quad \mathfrak{P}_y' = \varkappa_{21}\mathfrak{E}_x' + \varkappa_{22}\mathfrak{E}_y' + \varkappa_{23}\mathfrak{E}_z', \text{ etc.}$$
$$\mathfrak{J}_x' = \sigma_{11}\mathfrak{E}_x' + \sigma_{12}\mathfrak{E}_y' + \sigma_{13}\mathfrak{E}_z', \quad \mathfrak{J}_y' = \sigma_{21}\mathfrak{E}_x' + \sigma_{22}\mathfrak{E}_y' + \sigma_{23}\mathfrak{E}_z', \text{ etc.}$$

où les coefficients σ et $\varkappa$ vérifient les équations

$$\varkappa_{12} = \varkappa_{21}, \quad \varkappa_{23} = \varkappa_{32}, \quad \varkappa_{31} = \varkappa_{13}, \quad \sigma_{12} = \sigma_{21}, \text{ etc.}$$

On déduit encore de la première des équations (22)

$$\mathfrak{D}' = (1 + (\varkappa))\,\mathfrak{E}' = (\varepsilon)\,\mathfrak{E}', \tag{23}$$

ou bien

$$\mathfrak{D}'_x = \varepsilon_{11}\,\mathfrak{E}'_x + \varepsilon_{12}\,\mathfrak{E}'_y + \varepsilon_{13}\,\mathfrak{E}'_z \text{ etc.,}$$

où

$$\varepsilon_{12} = \varepsilon_{21}, \quad \varepsilon_{23} = \varepsilon_{32}, \quad \varepsilon_{31} = \varepsilon_{13}.$$

Les équations (22) et (23) sont vraies pour des états stationnaires et quasi-stationnaires. Quant aux états périodiques, en les traitant de la manière usuelle à l'aide de grandeurs imaginaires, on peut se servir des mêmes équations; seulement les coefficients seront des quantités complexes. Il se présente ensuite la question de savoir si, quand on met un système en translation, sans changer sa température, les quantités (σ) et $(\varkappa)$ se modifient ou non. Il semble permis d'admettre qu'elles ne changent pas de valeur, du moins tant qu'on se borne à des corps qui présentent trois plans de symétrie, perpendiculaires entre eux. En choisissant ces plans comme plans des coordonnées, une des équations en question devient

$$\mathfrak{P}'_x = \varkappa_1\,\mathfrak{E}'_x, \quad \mathfrak{P}'_y = \varkappa_2\,\mathfrak{E}'_y, \quad \mathfrak{P}'_z = \varkappa_3\,\mathfrak{E}'_z.$$

Maintenant, on peut écrire pour $\varkappa_1$

$$\varkappa_1 = \psi(\vartheta, \mathfrak{w}_x, \mathfrak{w}_y, \mathfrak{w}_z),$$

où ϑ désigne la température du corps. En admettant que la fonction ψ puisse être développée suivant la série de Taylor, nous pouvons écrire pour la dernière équation

$$\varkappa_1 = \varkappa_{10} + \alpha\,\mathfrak{w}_x + \beta\,\mathfrak{w}_y + \gamma\,\mathfrak{w}_z,$$

attendu que nous négligeons toujours les quantités du second ordre. Le corps considéré étant exactement égal à son image par rapport à chacun des plans coordonnées, la fonction $\varkappa_1$ doit rester invariée quand on change le signe algébrique de $\mathfrak{w}_x$, ou de $\mathfrak{w}_y$, ou enfin de $\mathfrak{w}_z$, ce qui n'est possible que lorsque les coefficients α, β, γ sont nuls. On a donc $\varkappa_1 = \varkappa_{10}$, et de pareilles équations s'obtiennent pour les autres constantes physiques. En passant maintenant de nouveau aux coordonnés primitives on voit que les constantes physiques $(\varkappa)$ et (σ) sont les mêmes quand le corps est en mouvement et quand il est en repos, pourvu que la température soit égale dans les deux cas.

24. Toutes les équations obtenues jusqu'ici ont la forme de celles qui se rapportent à un système en repos, et c'est de là que résulte la possibilité des „états correspondants", dans le sens que nous avons attaché à ces mots dans le premier chapitre. La loi des mouvements correspondants, que nous en déduisons, est même plus générale que celle dont il était question au numéro 2, car ce qui a été dit, dans ce numéro, des vecteurs $\mathfrak{E}$ et $\mathfrak{E}'$, $\mathfrak{H}$ et $\mathfrak{H}'$, s'applique également aux vecteurs $\mathfrak{D}$ et $\mathfrak{D}'$, $\mathfrak{C}$ et $\mathfrak{C}'$. Donc le théorème reste vrai malgré la présence de corps absorbants. Puisque, dans les états correspondants, la force électrique du système en repos est égale au vecteur $\mathfrak{E}'$ du système mouvant, elle est différente de la force électrique elle-même qui existe dans ce dernier système; la même remarque s'applique à la force magnétique, au déplacement diélectrique et à la densité ρ des charges électriques. Si donc, par exemple, pour le système en repos ρ est nul, il en sera de même de ρ' dans le système mouvant, mais la densité de charge y sera différente de zéro.

Remarquons enfin que les conséquences que M. LORENTZ a déduites de sa loi, et qui se rapportaient à des milieux transparents, peuvent maintenant être énoncées d'une manière plus générale. Si, par exemple, dans un phénomène de diffraction, les rayons traversent une lame absorbante, ce phénomène n'est pas changé par la translation. Quant aux conditions à la surface limite de deux corps, on peut déduire des équations (III‴) et (IV‴) que les composantes tangentielles de $\mathfrak{E}'$ et de $\mathfrak{H}'$, ainsi que les composantes normales de $\mathfrak{C}'$ et de $\mathfrak{H}'$ sont continues; on le démontre en remplaçant ces équations par celles-ci:

$$\int \mathfrak{H}'_s \, ds = \frac{1}{c} \int \mathfrak{C}'_n \, d\sigma, \tag{24}$$

$$\int \mathfrak{E}'_s \, ds = -\frac{1}{c} \int \mathfrak{H}'_n \, d\sigma, \tag{25}$$

et en appliquant ensuite ces dernières équations à une ligne fermée convenablement choisie à la surface limite. C'est un mode de raisonnement connu, au sujet duquel nous n'avons qu'à remarquer que les intégrales doivent être calculées dans la supposition qu'on donne une valeur déterminée au temps *local* t', et non pas au temps universel t. Cette circonstance n'a, du reste, aucune influence sur le résultat parce que les lignes auxquelles on doit appliquer les équations (24) et (25) sont

infiniment petites. Il importe de remarquer que les conditions aux limites que nous trouvons ici correspondent encore à celles que l'on a dans un système en repos. (Comparer le n°. 27).

25. Les relations que nous avons obtenues dans les numéros précedents ne suffisent pas à rendre compte des phénomènes du rayonnement; en effet, par l'introduction même des valeurs moyennes les irrégularités des mouvements des électrons, qui donnent lieu à la radiation, ont été effacées. Pour expliquer le rayonnement, il faudrait donc revenir aux équations primitives, mais alors on rencontre des difficultés considérables. C'est pourquoi M. LORENTZ s'est servi des forces électromotrices dont nous avons parlé au commencement de ce chapitre. Ce sont là des termes additionnels introduits dans les équations (22) et (23). Je ferai voir, dans les numéros suivants, qu'on peut utiliser le même artifice dans la théorie d'un système mouvant. Le résultat que nous trouverons est bien simple: il faut imaginer dans un élément de volume d'un corps mouvant, pour une fréquence relative définie, des forces électromotrices exactement égales à celles que, pour une égale fréquence (absolue), on doit concevoir dans cet élément, quand il est en repos, la température étant la même dans les deux cas. Comme nous nous bornerons à des mouvements périodiques, il convient d'opérer avec des vecteurs complexes renfermant tous le facteur $e^{int'}$ et dont les parties réelles représenteront les grandeurs physiques que nous avons à étudier. Pour plus de généralité nous écrirons

$$\mathfrak{B}' = (\mu)\,\mathfrak{H}', \qquad \mu_{12} = \mu_{21} \text{ etc.} \tag{26}$$

et au lieu de (IV‴)

$$rot\,\mathfrak{E}' = -\frac{1}{c}\dot{\mathfrak{B}}'. \tag{[IV‴]}$$

Bien entendu, ces équations ne pourront nous servir que dans des cas fictifs, tandis que, pour des cas réels il faudra toujours prendre $(\mu) = 1$, puisque nous n'avons démontré nos équations que pour des corps dépourvus d'aimantation.

Les relations (22) et (23) peuvent être résumées en écrivant

$$\mathfrak{C}' = \mathfrak{J}' + \dot{\mathfrak{P}}' + \dot{\mathfrak{E}}' = (p')\,\mathfrak{E}', \qquad p'_{12} = p'_{21}\text{, etc.},$$

ou réciproquement

$$\mathfrak{E}' = (p)\,\mathfrak{C}', \qquad p_{12} = p_{21}\text{, etc.},$$

ce qui devient $\mathfrak{E} = (p)\,\mathfrak{C}$ pour un système en repos et de la même température. Cela s'accorde avec l'équation (3) de l'article de LORENTZ. De même nous écrirons au lieu de (26)

$$\mathfrak{H}' = (q)\,\mathfrak{B}'.$$

Introduisons maintenant les forces électromotrices. Nous pouvons le faire d'une manière assez naturelle en remplaçant, dans les équations (22) et (23) $\mathfrak{E}'$ par $\mathfrak{E}' + \mathfrak{E}^{ev}$ en ce qui concerne le courant de déplacement, et par $\mathfrak{E}' + \mathfrak{E}^{el}$ lorsqu'il s'agit du courant de conduction [1]). On obtient ainsi les équations

$$\mathfrak{J}' = (\sigma)\,(\mathfrak{E}' + \mathfrak{E}^{el}), \qquad \mathfrak{P}' = (\eta)\,(\mathfrak{E}' + \mathfrak{E}^{ev}),$$
$$\mathfrak{C}' = (\sigma)\,(\mathfrak{E}' + \mathfrak{E}^{el}) + in\,(\eta)\,(\mathfrak{E}' + \mathfrak{E}^{ev}) + in\,\mathfrak{E}',$$

ou bien

$$\mathfrak{C}' = ((\sigma) + in\,(\varepsilon))\,\mathfrak{E}' + (\sigma)\,\mathfrak{E}^{el} + in\,(\eta)\,\mathfrak{E}^{ev}. \tag{27}$$

Si l'on définit un nouveau vecteur $\mathfrak{E}^{e}$ par l'équation

$$(\sigma)\,\mathfrak{E}^{el} + in\,(\eta)\,\mathfrak{E}^{ev} = ((\sigma) + in\,(\varepsilon))\,\mathfrak{E}^{e},$$

la formule (27) devient

$$\mathfrak{C}' = ((\sigma) + in\,(\varepsilon))\,(\mathfrak{E}' + \mathfrak{E}^{e}) = (p')\,(\mathfrak{E}' + \mathfrak{E}^{e})$$

ou

$$\mathfrak{E}' + \mathfrak{E}^{e} = (p)\,\mathfrak{C}'.\ ^{2)} \tag{28}$$

Pareillement on peut définir une force „magnétomotrice" $\mathfrak{H}^{e}$, en posant

$$\mathfrak{H}' + \mathfrak{H}^{e} = (q)\,\mathfrak{B}',\ q_{12} = q_{21},\ \text{etc.} \tag{29}$$

Cette grandeur ne diffère cependant de zéro que dans des cas fictifs. Pour les corps isotropes on a

$$\mathfrak{E}' + \mathfrak{E}^{e} = p\,\mathfrak{C}', \qquad \mathfrak{H}' + \mathfrak{H}^{e} = q\,\mathfrak{B}'.$$

---

[1]) M. E. V 14 n°. 50 c.

[2]) C'est ce vecteur $\mathfrak{E}^{e}$, complètement déterminé par l'état de l'élément de volume considéré, que nous nommerons tout court „la force électromotrice".

26. Pour faire ressortir encore mieux la correspondance complète entre les phénomènes qui se passent dans un système en repos et ceux qui ont lieu dans un système mouvant, nous allons encore considérer l'expression pour le développement de chaleur. Commençons, à cet effet, par établir l'équation qui exprime la loi de la conservation de l'énergie. Nous supposerons qu'il n'y ait point de force magnétomotrice et que les coefficients (q) soient égaux à l'unité; puis, nous séparerons les parties réelles et imaginaires des coefficients (p) en écrivant

$$p_{11} = \alpha_{11} - i\beta_{11}\,, \text{ etc.}$$

L'équation (28) devient alors

$$\mathfrak{E}' + \mathfrak{E}^e = (\alpha)\,\mathfrak{C}' - i(\beta)\,\mathfrak{C}'.$$

Nous pouvons faire disparaître les quantités imaginaires en introduisant un nouveau vecteur $\mathfrak{D}'$, défini par l'équation $\mathfrak{C}' = \dot{\mathfrak{D}}'$ [1]). Alors l'égalité précédente devient

$$\mathfrak{E}' + \mathfrak{E}^e = (\alpha)\,\mathfrak{C}' + n(\beta)\,\mathfrak{D}', \tag{30}$$

correspondant à l'équation (22) du mémoire de LORENTZ. Maintenant, en suivant la marche de ce mémoire on obtient l'équation cherchée:

$$\left(\mathfrak{E}^e . \mathfrak{C}'\right) = \left((\alpha)\,\mathfrak{C}' . \mathfrak{C}'\right) + \frac{1}{2}\,n\,\frac{\partial}{\partial t'}\left((\beta)\,\mathfrak{D}' . \mathfrak{D}'\right) +$$
$$+ \frac{1}{2}\,\frac{\partial}{\partial t'}\left(\mathfrak{H}' . \mathfrak{H}'\right) + div\,\mathfrak{S}', \tag{31}$$

correspondant à celle qu'on y trouve au numéro 4. En égalant les valeurs moyennes [2]), prises pour un intervalle de temps assez long (voir le chapitre I, n°. 5), des deux membres de l'équation (31), et en supposant d'abord qu'il n'y ait pas de forces électromotrices, on trouve

$$\left((\alpha)\,\mathfrak{C}' . \mathfrak{C}'\right) = -\,div\,\mathfrak{S}'.$$

[1]) Il ne faut pas confondre ce vecteur avec le vecteur $\mathfrak{D}'$ introduit au numéro 22, et qui est égal à $\mathfrak{E}' + \mathfrak{P}'$; le symbole $\mathfrak{D}'$ est ici employé dans un autre sens pour faire ressortir l'analogie avec les formules de LORENTZ.

[2]) Dans ce qui suit nous entendrons par ces mots, comme au chapitre premier, les valeurs moyennes prises pour un certain intervalle de *temps*.

En intégrant les deux membres sur une certaine partie de l'espace à l'intérieur d'une surface σ fermée, il vient

$$\int \overline{\left((\alpha)\, \mathfrak{C}' . \mathfrak{C}' \right)}\, dS = - \int \overline{\mathfrak{S}'_n}\, d\sigma.$$

Or, le second membre de cette équation représente la valeur moyenne du courant d'énergie apparent qui entre dans l'espace S à travers la surface σ, et qui est, suivant la formule (6) du numéro 4, égal à la valeur moyenne du développement de chaleur à l'intérieur de σ [1]). Donc, en désignant par w cette dernière quantité, on a

$$w = \overline{((\alpha)\, \mathfrak{C}' . \mathfrak{C}')}. \tag{32}$$

Cette équation et la formule analogue (24) de M. LORENTZ font voir que le développement de chaleur est déterminé de la même manière, dans un corps en repos par le vecteur $\mathfrak{C}$, et dans un système mouvant par le vecteur $\mathfrak{C}'$ (comparer le n° 22). Si l'on donne aux axes des coordonnées les directions principales dont il est question dans le paragraphe 8 du mémoire cité, l'expression (32) devient

$$w = \frac{1}{2} \left\{ \alpha_1 (\mathfrak{C}_x')^2 + \alpha_2 (\mathfrak{C}_y')^2 + \alpha_3 (\mathfrak{C}_z')^2 \right\},$$

où $(\mathfrak{C}_x')$, $(\mathfrak{C}_y')$, $(\mathfrak{C}_z')$ désignent les amplitudes des composantes du courant électrique, et α_1, α_2, α_3 les valeurs que prennent les coefficients (α) pour les directions principales. Pour une température et une fréquence données, ni ces valeurs, ni les directions principales ne sont modifiées par le mouvement du système.

27. Les considérations que M. LORENTZ fait suivre après le paragraphe 8 de son travail font connaître la force électromotrice fictive qu'il faut concevoir dans chaque élément de volume d'un corps rayonnant pour rendre compte des phénomènes de radiation.

Une fois démontré que la „correspondance" dont il a toujours été question dans ce mémoire, et qui en est, pour ainsi dire, la base, se trouve vérifiée dans tous les cas étudiés, on comprendra facilement que les forces électromotrices doivent être représentées, pour un système

[1]) Lorsqu'on prend les valeurs moyennes dans l'équation (6), le terme $\frac{dE}{dt}$ disparaît dans notre cas.

mouvant, par des expressions qui „correspondent" à celles de M. LORENTZ. Aussi pourrions nous parvenir à ces expressions par une voie inductive complètement analogue à celle que M. LORENTZ a suivie. Cependant, il nous a paru préférable de ne pas procéder de cette façon, parce que cela reviendrait à répéter presque exactement ce qu'il y a dans le mémoire cité. Nous nous contenterons donc d'écrire les formules et de faire voir qu'elles peuvent rendre compte des théorèmes que nous avons démontrés au chapitre premier. Cela nous prouvera que ces forces peuvent en effet produire un état de choses entièrement équivalent à l'état réellement existant que ces théorèmes servent à caractériser.

On a (comparer les paragraphes 13 et 14 du mémoire de M. LORENTZ)

$$\mathfrak{E}^e_x = \frac{4\pi c}{n}\sqrt{\frac{2k\alpha_1\, dn}{s}}\, e^{int'},\ \mathfrak{E}^e_y = \frac{4\pi c}{n}\sqrt{\frac{2k\alpha_2\, dn}{s}}\, e^{int'},$$

$$\mathfrak{E}^e_z = \frac{4\pi c}{n}\sqrt{\frac{2k\alpha_3\, dn}{s}}\, e^{int'}. \qquad (33)$$

Dans ces formules s désigne la grandeur de l'élément d'espace considéré, k le pouvoir émissif spécifique d'un corps noir, que, précédemment, nous avons indiqué par f; nous choisissons maintenant la lettre k pour nous conformer à la notation de M. LORENTZ.

Il résulte de la correspondance entre les expressions (33) et celles du mémoire cité que, lorsqu' on prend pour P un état de rayonnement existant dans un système en repos, l'état „correspondant" P' dans le système mouvant sera également un état réel, ce qui, du reste, a été déjà démontré au numéro 16, en ce qui concerne l'état de rayonnement dans l'éther à l'intérieur d'un système de température constante. Maintenant que nous avons énoncé ce théorème dans toute sa généralité, nous en pouvons faire plusieurs applications. Pour donner un exemple, vérifions la proposition, démontrée au numéro 15, que le pouvoir émissif d'un corps noir mouvant est égal à celui d'un corps noir en repos. Nous n'avons qu'à considérer deux états correspondants; dans ces états les intensités de faisceaux lumineux correspondants seront égales, de sorte que le pouvoir émissif du corps qui est la source des faisceaux est le même dans les deux cas. Ceci restera vrai évidemment pour un corps quelconque, d'où l'on conclut, en ayant égard à la loi de KIRCHHOFF, que le pouvoir absorbant d'un corps n'est pas non plus changé par la translation. C'est ce qu'on peut aussi démontrer directement; en effet,

si les mouvements incidents se correspondent, les intensités des faisceaux incidents sont égales dans les deux cas, et il en est de même des développements de chaleur dans le corps où les rayons pénètrent.

Enfin, on démontre facilement que, dans un système soustrait à l'échange de chaleur, la condition de l'équilibre calorifique est remplie quand on admet l'existence des forces électromotrices énoncées; c'est ce qui est démontré par M. LORENTZ, pour un système en repos, au paragraphe 16 de son mémoire. La marche qu'il suit pour arriver à ce résultat consiste à faire voir que, par leur rayonnement, deux éléments de volume s et s' produisent l'un dans l'autre des quantités de chaleur égales. Il en sera de même dans le mouvement correspondant. La somme des quantités de chaleur que produisent tous les éléments s' dans l'élément s est donc égale à la somme des quantités de chaleur que s produit dans tous les autres éléments de volume. Mais cette dernière quantité n'est autre chose que la quantité *totale* de chaleur perdue par s, pour la raison même que le système est soustrait à l'échange de chaleur. Par conséquent, l'élément s reçoit autant de chaleur qu'il en perd, et sa température sera constante. Donc, l'équilibre calorifique existera.

28. A la fin de son travail (§ 17 et § 18) M. LORENTZ applique les résultats obtenus à la recherche de la densité de l'énergie produite par le rayonnement en un point P d'un diélectrique quelconque faisant partie d'un système de température constante. A cet effet il a calculé d'abord les amplitudes $(\mathfrak{E}_{lP})$ et $(\mathfrak{H}_{lP})$ des courants électrique et magnétique, décomposés suivant la direction l. Pour un système mouvant on obtiendra, pour la même température et la même fréquence, des expressions analogues, savoir [1])

$$(\mathfrak{E}'_{lP})^2 = \frac{16\pi k c^2 n dn}{3\beta v^3}, \qquad (\dot{\mathfrak{H}}'_{lP})^2 = \frac{16\pi k c^2 n^2 dn}{3 v^3} \qquad (34)$$

où v désigne, pour le cas du repos, la vitesse de propagation des vibrations ayant la fréquence n. Or, dans le cas qui nous occupe, les expressions (34) déterminent l'énergie électromagnétique par unité de volume, tout comme les carrés des amplitudes de $\mathfrak{E}$ et de $\dot{\mathfrak{H}}$ déterminent cette énergie dans le cas traité par M. LORENTZ. Pour l'énergie électrique U_e et

---

[1]) Voir le paragraphe 18 du mémoire de M. LORENTZ; nous devons poser ici $q = 1$.

l'énergie magnétique U_m, dans un milieu diélectrique mouvant, on a les formules [1])

$$U_e = \frac{1}{2}\mathfrak{E}^2 + \frac{1}{2}\left(\mathfrak{E}'.\mathfrak{P}'\right), \qquad U_m = \frac{1}{2}\mathfrak{H}^2.$$

Nous transformerons ces expressions, de la manière suivante, en d'autres ne renfermant que les grandeurs distinguées par des accents:

$$U_e = \frac{1}{2}\mathfrak{E}^2 + \frac{1}{2}\left(\mathfrak{E}'.\left\{\mathfrak{D}' - \mathfrak{E}'\right\}\right)^{2)}$$

$$= \frac{1}{2}\left(\mathfrak{E}'.\mathfrak{D}'\right) + \frac{1}{2}\left(\mathfrak{E}^2 - \mathfrak{E}'^2\right) = \frac{1}{2}\left(\mathfrak{E}'.\mathfrak{D}'\right) + \frac{1}{2}\left(\mathfrak{E} - \mathfrak{E}'\right)\left(\mathfrak{E} + \mathfrak{E}'\right)$$

$$= \frac{1}{2}\left(\mathfrak{E}'.\mathfrak{D}'\right) - \frac{1}{c}\left([\mathfrak{w}.\mathfrak{H}].\mathfrak{E}\right) = \frac{1}{2}\left(\mathfrak{E}'.\mathfrak{D}'\right) + \frac{1}{c}\left(\mathfrak{w}.[\mathfrak{E}.\mathfrak{H}]\right),$$

ou bien

$$U_e = \frac{1}{2}\left(\mathfrak{E}'.\mathfrak{D}'\right) + \frac{1}{c^2}\left(\mathfrak{w}.\mathfrak{S}'\right).$$

De même on trouve

$$U_m = \frac{1}{2}\mathfrak{H}'^2 + \frac{1}{c^2}\left(\mathfrak{w}.\mathfrak{S}'\right).$$

Dans ces transformations on a toujours négligé les quantités du second ordre. La valeur moyenne du courant d'énergie apparent étant nulle, on trouve pour l'énergie totale U par unité de volume la formule

$$U = \frac{1}{2}\left(\mathfrak{E}'.\mathfrak{D}'\right) + \frac{1}{2}\mathfrak{H}'^2.$$

Pour un milieu diélectrique le coefficient „calorifique" x est nul, tandis que le vecteur $\mathfrak{D}'$, défini au numéro 26, a la même signification qui celui qui figure dans la formule précédente. Ainsi nous trouvons suivant (30) $\mathfrak{E}' = n\beta\mathfrak{D}'$, et pour la valeur moyenne de l'énergie totale

$$U = \frac{1}{4}n\beta(\mathfrak{D}')^2 + \frac{1}{4}(\mathfrak{H}')^2,$$

$(\mathfrak{D}')$ et $(\mathfrak{H}')$ désignant les amplitudes de $\mathfrak{D}'$ et de $\mathfrak{H}'$. Suivant la for-

[1]) M. E. V. 14 n°. 54, (XXXIX″) et (XL′).

[2]) Ici $\mathfrak{D}'$ a de nouveau la signification ordinaire, c. à d. $\mathfrak{E}' + \mathfrak{P}'$.

mule (34) le carré de l'amplitude est égal pour toutes les composantes de $\mathfrak{E}'$ et de $\mathfrak{H}'$, et comme

$$(\mathfrak{E}')^2 = n^2 (\mathfrak{D}')^2, \qquad (\dot{\mathfrak{H}}')^2 = n^2 (\mathfrak{H}')^2,$$

on trouve

$$(\mathfrak{D}')^2 = \frac{16\pi k c^2 dn}{n \beta v^3}, \qquad (\mathfrak{H}')^2 = \frac{16\pi k c^2 dn}{v^3},$$

de sorte que l'on a enfin

$$U = \frac{8\pi k c^2 dn}{v^3}. \tag{35}$$

Dans le cas de l'éther cette expression est identique à celle que nous avons déjà trouvée dans le numéro 14, formule (20), où l'on n'a tenu compte que de l'une des composantes des rayons, polarisée dans un plan a quelconque. Le résultat (35) s'accordant parfaitement avec celui obtenu par M. Lorentz, dans le paragraphe 18 de son mémoire, nous avons retrouvé la proposition du numéro 15, c'est-à-dire, que la densité de l'énergie électromagnétique qui existe dans un diélectrique quelconque, faisant partie d'un système à température constante, n'est pas modifiée par la translation.

Chapitre III.

29. Nous allons maintenant vérifier les résultats obtenus dans les chapitres précédents, en examinant le cas unique où l'énergie émise par un corps rayonnant peut être directement calculée. M. Lorentz a montré qu' on peut trouver le pouvoir émissif d'une lame métallique, quand on se borne aux vibrations de très petites fréquences. [1]) La méthode revient à considérer les changements de vitesse que subissent les électrons dans leurs chocs contre les atomes du métal; on sait que ces électrons deviennent par là des centres de rayonnement. Le pouvoir absorbant peut être exprimé d'une manière simple au moyen du pouvoir conducteur σ, grandeur déjà déterminée par Drude en fonction des constantes

[1]) H. A. Lorentz, On the emission and absorption by metals of rays of heat of great wave-lengths. *Amsterdam Proceedings*, Vol. 5, 1903.

qui interviennent dans la théorie des électrons libres. Il se trouve que le rapport du pouvoir émissif au pouvoir absorbant de la lame est, en effet, indépendant de la nature du métal; de plus, ce rapport, c'est-à-dire le pouvoir émissif d'un corps noir, vérifie la loi de WIEN.

Il s'agit maintenant de montrer que les considérations de LORENTZ peuvent être reproduites pour une lame métallique animée d'une translation uniforme. A cet effet nous nous servirons de nouveau de la conception des deux états „correspondants", en démontrant que le courant d'énergie apparent produit par un électron, en un point qui se meut avec le système, est donné par une expression analogue à celle que M. LORENTZ a déduite pour un point qui a une position fixe par rapport à l'éther. [1])

30. La loi établie par M. LORENTZ peut être exprimée de la manière suivante: Soit c la vitesse de la lumière, e la charge de l'électron, r la distance de la position occupée par l'électron, au moment t, au point P considéré, $\mathfrak{j}_p$ la composante de l'accélération perpendiculaire à la direction OP; alors l'électron produit en P, au moment $t+\frac{r}{c}$, un champ électromagnétique dans lequel le déplacement diélectrique $\mathfrak{d}$ a la direction de $\mathfrak{j}_p$ et la grandeur

$$-\frac{e}{4\pi c^2}\frac{\mathfrak{j}_p}{r},$$

tandis que la force magnétique $\mathfrak{h}$ a la même valeur absolue que le vecteur $\mathfrak{d}$, et est dirigée perpendiculairement à ce vecteur et à la ligne OP, de telle sorte que le courant d'énergie $c\,[\mathfrak{d}.\mathfrak{h}]$ a la direction de O vers P. Ajoutons immédiatement le résultat que nous trouverons pour le système mouvant. Soit P' le point, se mouvant avec le système, où nous désirons connaître le dérangement d'équilibre produit par l'électron e, qui se trouve en O au moment t' (temps local de O); soit ensuite r' la distance OP' et $\mathfrak{j}_{p'}$ la composante de l'accélération de l'électron perpendiculaire à la direction OP'; alors il y aura en P', au moment $t'+\frac{r'}{c}$ (temps local de P'), un champ électromagnétique dans lequel le vecteur $\mathfrak{d}'$ a la direction de $\mathfrak{j}_{p'}$ et la grandeur

$$-\frac{e}{4\pi c^2}\frac{\mathfrak{j}_{p'}}{r'},$$

[1]) M. E. V 14 n°. 18.

tandis que le vecteur $\mathfrak{h}'$ a la même valeur absolue que $\mathfrak{d}'$, et est dirigé perpendiculairement à ce vecteur et a OP', de telle sorte que le courant d'énergie apparent $c\,[\mathfrak{d}'.\mathfrak{h}']$ a la direction de O vers P'. On voit qu'en effet les deux résultats correspondent complètement l'un à l'autre. Passons maintenant à la démonstration du dernier théorème. Soient e la charge de l'électron, $\mathfrak{w} + \mathfrak{u}$ sa vitesse dans la position O, et t' le temps local du point O au moment où l'électron occupe cette position. Pour plus de simplicité nous prendrons O pour origine des coordonnées; alors le temps local de O est à la fois le temps universel (Voir la formule (1)). D'après le premier théorème, énoncé ci-dessus, nous connaissons le mouvement électromagnétique que l'électron produit au moment $t' + \frac{r}{c}$ en un point P quelconque, qui est en repos par rapport à l'éther ($r = OP$), en d'autres termes, le mouvement produit par l'électron au point P' du système mouvant qui coïncide avec P au moment $t' + \frac{r}{c}$. Nous n'avons donc plus qu' à introduire, dans les formules représentant cet état, les grandeurs accentuées $\mathfrak{d}'$, etc.; nous obtiendrons ainsi l'expression générale exprimant, pour un système mouvant, le rayonnement d'un électron.

Les vecteurs $\mathfrak{d}$ et $\mathfrak{h}$ peuvent être représentés à l'aide d'un potentiel scalaire Φ et d'un potentiel vecteur $\mathfrak{a}$. On a [1])

$$\mathfrak{d} = -\frac{1}{c}\dot{\mathfrak{a}} - grad\,\Phi, \qquad \mathfrak{h} = rot\,\mathfrak{a}, \tag{36}$$

équations qui se rapportent à des coordonnées fixes et au temps universel t. Dans le cas que nous considérons à présent, où un seul électron ayant la charge e et la vitesse $\mathfrak{w} + \mathfrak{u}$, se trouve en O au moment t', les potentiels existant en P, au moment $t' + r/c$, vérifient les équations suivantes [2])

$$\frac{\partial \Phi}{\partial t} = \frac{e}{4\pi c}\,\frac{\mathfrak{j}_r\left(1 + 3\frac{\mathfrak{w}_r}{c}\right)}{r}, \tag{37}$$

$$\frac{\partial \mathfrak{a}}{\partial t} = \frac{e}{4\pi c}\,\frac{\left(1 + 2\frac{\mathfrak{w}_r}{c}\right)}{r}\,\mathfrak{j} + \frac{e}{4\pi c^2}\cdot\frac{\mathfrak{j}_r}{r}\cdot\mathfrak{w} \tag{38}$$

[1]) M. E. V 14 n°. 4.
[2]) M. E. V 14 n°. 18.

$$\frac{\partial}{\partial x} = -\frac{1}{c} \cos(r, x) \frac{\partial}{\partial t}, \text{etc.} \tag{39}$$

On a négligé, dans ces formules, les quantités renfermant la deuxième puissance de $\mathfrak{u}$ et de $\mathfrak{w}$, mais on a conservé celles qui renferment le produit de $\mathfrak{u}$ par $\mathfrak{w}$, comme cela se fait partout dans M. E.

Maintenant, le point du système mouvant qui coïncide avec P au moment $t' + \frac{r}{c}$, s'obtient, au moment t', en tirant du point P, dans une direction opposée à celle de la translation, une droite de la longueur $\frac{r}{c}|\mathfrak{w}|$. Soit r' la distance OP', alors on a, en négligeant les quantités du second ordre,

$$r - r' = \frac{r}{c} \mathfrak{w}_r. \tag{40}$$

Or, je dis que, au moment $t' + \frac{r}{c}$, le temps local de P' est $t' + \frac{r'}{c}$. En effet, par la définition même (voir la formule (1)) on voit que le temps local de P' diffère du temps universel par une quantité

$$-\frac{\mathfrak{w}_r \cdot r}{c^2} = -\frac{r - r'}{c},$$

suivant (40); donc, au moment $t' + \frac{r}{c}$, le temps local de P' est $t' + \frac{r'}{c}$. Ainsi nous pouvons dire que l'électron, se trouvant en O au moment t' (temps local de O, à la fois temps universel), produit en un point P' du système mouvant, au moment où le temps local de P' est $t' + \frac{r'}{c}$, un dérangement de l'équilibre électromagnétique déterminé par les équations (36), (37), (38) et (39). Il nous reste à introduire dans ces équations les grandeurs représentées par les symboles avec accents. Pour cela nous menons l'axe des z le long de OP', l'axe des x dans le plan POP', perpendiculairement à OP', et l'axe des y perpendiculairement aux deux premiers (de sorte que $\mathfrak{w}_y = 0$); on voit facilement dans une figure que, à des quantités du deuxième ordre près,

$$\cos(r, x) = \frac{\mathfrak{w}_x}{c}, \qquad \cos(r, y) = 0, \qquad \cos(r, z) = 1,$$

$$\mathfrak{w}_r = \mathfrak{w}_z, \qquad \mathfrak{j}_r = \mathfrak{j}_z + \frac{\mathfrak{w}_x \mathfrak{j}_x}{c}, \qquad r = r'\left(1 + \frac{\mathfrak{w}_z}{c}\right).$$

Si l'on se sert de ces égalités, les équations nommées ci-dessus deviennent

$$\frac{\partial}{\partial x} = -\frac{\mathfrak{w}_x}{c^2}\frac{\partial}{\partial t}, \qquad \frac{\partial}{\partial y} = 0, \qquad \frac{\partial}{\partial z} = -\frac{1}{c}\frac{\partial}{\partial t}.$$

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = \frac{e}{4\pi c r'}\left(\mathfrak{j}_z + \frac{2\,\mathfrak{w}_z \mathfrak{j}_z + \mathfrak{w}_x \mathfrak{j}_x}{c}\right).$$

$$\frac{\partial \mathfrak{a}}{\partial t} = \frac{e}{4\pi c r'}\left(1 + \frac{\mathfrak{w}_z}{c}\right)\mathfrak{j} + \frac{e}{4\pi c^2 r'}\,\mathfrak{j}_z\,\mathfrak{w}.$$

En substituant ces valeurs dans les équations (36), on trouve

$$\mathfrak{d}_x = -\frac{1}{c}\frac{\partial \mathfrak{a}_x}{\partial t} - \frac{\partial \phi}{\partial x} = -\frac{1}{c}\frac{\partial \mathfrak{a}_x}{\partial t} + \frac{\mathfrak{w}_x}{c^2}\frac{\partial \phi}{\partial t},$$

ou bien

$$\mathfrak{d}_x = -\frac{e}{4\pi c^2 r'}\left(1 + \frac{\mathfrak{w}_z}{c}\right)\mathfrak{j}_x.$$

$$\mathfrak{d}_y = -\frac{1}{c}\frac{\partial \mathfrak{a}_y}{\partial t} = -\frac{e}{4\pi c^2 r'}\left(1 + \frac{\mathfrak{w}_z}{c}\right)\mathfrak{j}_y.$$

$$\mathfrak{d}_z = -\frac{1}{c}\frac{\partial \mathfrak{a}_z}{\partial t} - \frac{\partial \phi}{\partial z} = -\frac{1}{c}\frac{\partial \mathfrak{a}_z}{\partial t} + \frac{1}{c}\frac{\partial \phi}{\partial t} = \frac{e}{4\pi c^3 r'}\,\mathfrak{w}_x\,\mathfrak{j}_x.$$

$$\mathfrak{h}_x = \frac{\partial \mathfrak{a}_z}{\partial y} - \frac{\partial \mathfrak{a}_y}{\partial z} = \frac{1}{c}\frac{\partial \mathfrak{a}_y}{\partial t} = \frac{e}{4\pi c^2 r'}\left(1 + \frac{\mathfrak{w}_z}{c}\right)\mathfrak{j}_y.$$

$$\mathfrak{h}_y = \frac{\partial \mathfrak{a}_x}{\partial z} - \frac{\partial \mathfrak{a}_z}{\partial x} = -\frac{1}{c}\frac{\partial \mathfrak{a}_x}{\partial t} + \frac{\mathfrak{w}_x}{c^2}\frac{\partial \mathfrak{a}_z}{\partial t} = -\frac{e}{4\pi c^2 r'}\left(1 + \frac{\mathfrak{w}_z}{c}\right)\mathfrak{j}_x.$$

$$\mathfrak{h}_z = \frac{\partial \mathfrak{a}_y}{\partial x} - \frac{\partial \mathfrak{a}_x}{\partial y} = -\frac{\mathfrak{w}_x}{c^2}\frac{\partial \mathfrak{a}_y}{\partial t} = -\frac{e}{4\pi c^3 r'}\,\mathfrak{w}_x\,\mathfrak{j}_y.$$

De ces expressions on tire les suivantes pour les grandeurs distinguées par des accents:

$$\mathfrak{d}'_x = \mathfrak{d}_x + \frac{1}{c}\left(\mathfrak{w}_y \mathfrak{h}_z - \mathfrak{w}_z \mathfrak{h}_y\right) = -\frac{e}{4\pi c^2 r'}\,\mathfrak{j}_x.$$

$$\mathfrak{d}'_y = \mathfrak{d}_y + \frac{1}{c}\left(\mathfrak{w}_z \mathfrak{h}_x - \mathfrak{w}_x \mathfrak{h}_z\right) = -\frac{e}{4\pi c^2 r'}\,\mathfrak{j}_y.$$

$$\mathfrak{d}'_z = \mathfrak{d}_z + \frac{1}{c}\left(\mathfrak{w}_x \mathfrak{h}_y - \mathfrak{w}_y \mathfrak{h}_x\right) = 0.$$

$$\mathfrak{h}'_x = \mathfrak{h}_x - \frac{1}{c}\left(\mathfrak{w}_y \mathfrak{d}_z - \mathfrak{w}_z \mathfrak{d}_y\right) = \frac{e}{4\pi c^2 r'} \mathfrak{j}_y = -\mathfrak{d}'_y.$$

$$\mathfrak{h}'_y = \mathfrak{h}_y - \frac{1}{c}\left(\mathfrak{w}_z \mathfrak{d}_x - \mathfrak{w}_x \mathfrak{d}_z\right) = -\frac{e}{4\pi c^2 r'} \mathfrak{j}_x = \mathfrak{d}'_x.$$

$$\mathfrak{h}'_z = \mathfrak{h}_z - \frac{1}{c}\left(\mathfrak{w}_x \mathfrak{d}_y - \mathfrak{w}_y \mathfrak{d}_x\right) = 0.$$

Ces formules montrent bien la vérité du théorème par lequel nous avons exprimé, pour un système mouvant, le rayonnement d'un électron. Il faut encore remarquer qu'on a négligé, dans le résultat obtenu, des quantités renfermant le facteur $\frac{1}{r^2}$, ce qui pourra se faire quand la distance OP' est suffisamment grande.

31. Considérons maintenant une lame métallique d'épaisseur Δ très petite, se mouvant d'une vitesse de translation $\mathfrak{w}$, et calculons l'énergie que cette lame émet par un élément ω de sa surface, dans la direction de la normale. Conformément à la définition que nous avons donnée du pouvoir émissif, il s'agira surtout de déterminer le courant d'énergie apparent, $c[\mathfrak{d}'.\mathfrak{h}']$, produit par la lame en un point P de sa normale. Nous supposerons que P se trouve à une telle distance qu'on peut négliger les *différences* entre les distances de P aux divers points du métal. Tous les électrons qui se trouvent, à un moment donné t', dans la lame considérée, peuvent donc être regardés comme étant à la même distance r de P, de sorte que le mouvement électromagnétique total qu'ils produisent en ce point, au moment $t' + \frac{r}{c}$ (temps local de P), se détermine suivant les paragraphes précédents par les équations

$$\mathfrak{d}'_x = -\frac{1}{4\pi c^2 r}\Sigma e \frac{d\mathfrak{u}_x}{dt}, \quad \mathfrak{d}'_y = -\frac{1}{4\pi c^2 r}\Sigma e \frac{d\mathfrak{u}_y}{dt}, \quad \mathfrak{d}'_z = 0,$$

$$\mathfrak{h}'_x = -\mathfrak{d}'_y, \quad \mathfrak{h}'_y = \mathfrak{d}'_x, \quad \mathfrak{h}'_z = 0,$$

où nous avons pris la normale à la lame pour axe des z; $\mathfrak{u}$ désigne la vitesse d'un électron par rapport au système mouvant, c'est à dire, la vitesse du mouvement calorifique; la valeur moyenne en sera représentée par u. Le courant d'énergie apparent passant, au point P, par un élément de surface ω' perpendiculaire à OP, et appartenant à la partie du mouvement électromagnétique polarisée dans le plan YZ, est donc

$$c\,\mathfrak{d}_x'^2\,\omega'.$$

Il nous reste à considérer spécialement la partie de cette grandeur qui correspond aux fréquences comprises entre n et $n + dn$, et à calculer, pour cette partie, la valeur moyenne prise pour un certain intervalle de temps. Comme les expressions obtenues correspondent exactement à celles que M. LORENTZ a trouvées dans son mémoire (numéros 7 et 8), et que les développements dans les paragraphes suivants de ce travail, servant à faire connaître la valeur moyenne en question, sont immédiatement applicables à un système mouvant, on obtiendra enfin, pour le pouvoir émissif K de la lame, la formule

$$K = \frac{\Delta n^2 \omega\omega' \, dn}{48 \, \pi^3 c^3 r^2} \Sigma \, e^2 N l u,$$

s'accordant avec l'équation (24) du mémoire cité. On voit donc que le pouvoir émissif de la lame n'est pas changé par la translation pourvu que l'état moléculaire qui détermine le nombre N des électrons par unité de volume, le trajet moyen l et la vitesse u, soient les mêmes dans les deux cas. C'est ce qui est conforme au résultat, obtenu dans le chapitre précédent, d'après lequel le pouvoir émissif d'un corps quelconque, pour une fréquence donnée, n'est pas changé par le mouvement de translation, pourvu que la température reste la même. La proposition analogue relative au pouvoir absorbant d'un corps, qui a été également démontrée dans le chapitre précédent, se prête, elle aussi, à une vérification directe dans le cas d'une lame métallique. LORENTZ trouve, dans le paragraphe 12 de son mémoire, pour le pouvoir absorbant de la lame en repos l'expression

$$\frac{\sigma}{c} \Delta,$$

ce qui, grâce au théorème des mouvements correspondants, subsistera quand la lame se meut d'une translation uniforme. Par conséquent, pour calculer le pouvoir absorbant dans ce dernier cas, il suffit d'exprimer le pouvoir conducteur σ au moyen des grandeurs e, N, l et u, comme DRUDE l'a fait pour le métal en repos. Le pouvoir conducteur étant le rapport du courant de conduction $\mathfrak{J}'$ à la force $\mathfrak{E}'$, il s'agira de trouver ce rapport. Or, quelle que soit la vitesse de translation du système considéré, le courant de conduction $\mathfrak{J}'$ est mesuré par la quantité d'électricité traversant, par unité de temps et de surface, un élément

de surface normal au vecteur $\mathfrak{E}'$ et se mouvant avec le système, tandis que $\mathfrak{E}'$ est la force qui agit sur les électrons lorsqu' ils sont en repos par rapport au système. Le rapport de $\mathfrak{J}'$ à $\mathfrak{E}'$ sera donc déterminé uniquement par le mouvement des électrons par rapport au système, et une même formule donnera le pouvoir conducteur σ du système, qu'il se meuve ou non. Nous pouvons donc employer la formule de DRUDE [1])

$$\sigma = \Sigma \frac{e^2 N l u}{2\, m u^2}. \tag{41}$$

En admettant que la valeur moyenne de l'énergie cinétique du mouvement relatif d'un électron est la même pour tous les groupes des électrons, et qu'elle est égale à la valeur moyenne de l'énergie cinétique q d'une molécule gazeuse à la température du métal considéré, on peut écrire pour (41)

$$\sigma = \frac{\Sigma\, e^2 N l u}{4\, q},$$

de sorte que le pouvoir absorbant est donné par la formule

$$A = \frac{\Delta}{4\, qc} \Sigma\, e^2 N l u.$$

Le rapport du pouvoir émissif au pouvoir absorbant est donc

$$\frac{\omega\omega'\, q n^2\, dn}{12\, \pi^3 c^2 r^2},$$

quantité qui ne dépend plus des propriétés particulières du métal considéré. [2]) Cela s'accorde avec la loi de KIRCHHOFF, et la dernière quantité peut être considérée comme le pouvoir émissif d'un corps noir. Il en résulte pour le pouvoir émissif *spécifique* d'un tel corps la formule

$$f = \frac{q n^2}{12\, \pi^3 c^2}. \tag{42}$$

Le „rayonnement noir" qui existe, comme nous l'avons vu précé-

---

[1]) DRUDE, *Ann. d. Physik*, Bd. 1, p. 566, 1900.

[2]) Par une communication verbale de M. LORENTZ j'ai appris que ce résultat reste le même quand on fait d'une manière un peu plus exacte les calculs contenus dans son mémoire. Il va sans dire que ces calculs plus rigoureux pourraient s'effectuer également pour un système mouvant.

demment, dans toute l'étendue d'un système à température constante est caractérisé par une densité de l'énergie électromagnétique qui, dans l'éther libre, est donnée par

$$U = \frac{8\pi f\, dn}{c} \ ^{1)},$$

ce qui donne en vertu de l'équation (42)

$$U = \frac{2q\, n^2\, dn}{3\pi^2 c^3}. \qquad (43)$$

32. La formule (43) s'accorde avec l'équation (25) du mémoire de M. LORENTZ, où l'on a représenté par αT l'énergie cinétique q d'une molécule, T étant la température du système considéré. En ce qui concerne les rayons de faible fréquence le „rayonnement noir" est donc, pour les systèmes à vitesses de translation *différentes*, caractérisé par la *même* quantité d'énergie par unité de volume, pourvu que l'énergie d'une molécule, dans le mouvement relatif, soit toujours égale. Dans les chapitres précédents nous étions déjà arrivés à la conclusion que ceci est vrai, non seulement pour les petites fréquences, mais pour toutes. Donc, malgré la diversité des points de vue où nous nous sommes placés, les considérations des chapitres I, II et III conduisent à des résultats s'accordant entre eux.

33. En terminant ce mémoire je dois mentionner que la théorie du „rayonnement noir" a été développée d'une manière en quelque sorte complète par M. VON MOSENGEIL [2]) et que M. HASENÖHRL [3]) a également publié quelques recherches sur ce sujet. Ces deux auteurs effectuent leurs calculs sans recourir à des approximations, de sorte que leurs résultats s'appliqueraient même à des systèmes dont la vitesse de translation deviendrait comparable à celle de la lumière. Puisque nous nous sommes constamment bornés à des quantités du premier ordre, ce n'est pas ici le lieu de discuter les résultats obtenus par ces physiciens. Il suffira de remarquer que ces résultats diffèrent entre eux dans les quantités d'ordre supérieur au premier, mais qu'ils s'accordent dans les quantités du premier ordre avec ceux auxquels nous sommes arrivés.

---

[1]) Voir la formule (20), dans laquelle on n'a tenu compte que de la composante des rayons polarisée en un plan a quelconque.

[2]) K. VON MOSENGEIL, l. c.

[3]) F. HASENÖHRL, Zur Theorie der Strahlung in bewegten Körpern. *Ann. d. Physik*, 1904, Bd. 15; 1905, Bd. 16.

LE TANNIN DE L'ÉCORCE D'EUCALYPTUS OCCIDENTALIS,

PAR

J. DEKKER.

Mémoire couronné par la Société hollandaise des Sciences à Harlem.

Introduction.

La proposition, en 1906, d'une question de concours relative au tannin n'est pas la première preuve de l'intérêt que la Société hollandaise des Sciences porte en cette matière. Déjà dans le tome 19 (1831) des *Natuurkundige Verhandelingen* de cette société, on trouve une étude très étendue, et certainement fort importante pour cette époque, du tannin de la noix de galle, faite par A. W. Buchner [1]. En comparant les deux questions, proposées en 1830 et en 1906, on remarque immédiatement une différence importante, caractéristique pour les époques où elles ont été posées. En effet, la question posée il y a près de quatre-

[1]) A. W. Buchner, Verhandeling over de Looistoffe. *Natuurkundige Verhandelingen der Hollandsche Maatschappij van Wetenschappen te Haarlem*, tome 19, pp. 1 à 236.

Cette publication était la réponse couronnée à la question de concours: „La matière que l'on appelle tannin, et que l'on tire de diverses substances obtenues par culture, est-elle un constituant particulier de la plante, ou bien a-t-on donné ce nom à divers corps, extraits de plantes, et qui ont en commun la propriété d'être astringents et de pouvoir servir au tannage?

Comment peut-on obtenir au plus pur les tannins des diverses plantes qui les contiennent, et par quels moyens peut-on reconnaître qu'ils ne contiennent pas d'impuretés et qu'ils sont parfaitement identiques?

Quel est le moyen le plus pratique de produire des tannins, en traitant par des acides l'indigo ou d'autres substances obtenues par culture, et en quoi ce tannin artificiel se distingue-t-il du tannin naturel? Ces tannins ne seraient-ils pas des substances complexes de même nature? Et si un examen plus approfondi conduit à une connaissance plus parfaite des divers tannins, quelle utilité cette connaissance pourra-t-elle avoir, tant pour les divers arts et métiers que pour l'usage qu'on en fait en médecine?"

vingts ans prouve qu'à cette époque on n'était pas encore convaincu d'une différence entre les tannins extraits de diverses plantes, et on reconnaît à la dernière partie de la question qu'elle a été posée à une époque où l'on voyait paraître de divers côtés des rapports sur ce qu'on appelait des „tannins artificiels."

A présent, en 1906, on demande une étude plus simple *en apparence*, rien que l'analyse d'un ou plusieurs tannins. Je dis en apparence, car, en dehors des matières albuminoïdes, il n'y a peut-être pas d'autre groupe de corps organiques aussi difficile à étudier que ces substances amorphes de nature phénolique. Si la lecture des recherches antérieures, relatives au tannin, est d'un côté fort peu encourageante, vu notamment les résultats que chacune de ces recherches a fournis, elle engage de l'autre côté précisément à reprendre ces recherches et à élargir nos idées concernant ces substances. En voyant comment les autrichiens Etti, Rochleder et Hlasiwetz, apparemment sous l'influence des résultats obtenus par ce dernier et ses élèves, en appliquant la méthode de la fusion potassique, attribuèrent une *trop* grande importance aux produits de destruction obtenus de cette façon, puisque leurs méthodes de préparation ne fournissaient que des tannins impurs, et comment Trimble et d'autres encore ne se basaient que sur les teneurs en *C* et *H* pour distinguer les divers tannins, on peut avoir l'espoir d'éclaircir ce petit coin encore bien obscur de la science, par l'application de *tous* les moyens que nous offre la chimie moderne. Mais on pouvait prévoir que cette obscurité ne se changerait pas tout d'un coup en pleine lumière; pour faire cette étude il fallait rassembler une grande quantité de matériaux nouveaux, et combien il est difficile de se les procurer, c'est ce que je reconnus dans le cours de mes recherches.

Comme matière d'analyse sur laquelle devait porter mon étude des tannins, j'ai choisi l'écorce d'*Eucalyptus occidentalis* Endl., parce que cette matière, importée en Europe en 1904, devint rapidement d'un usage très répandu dans les tanneries. Mais une raison prépondérante était celle-ci, que nos connaissances relatives à ces tannins d'écorce donnant du rouge (comme celui d'Eucalyptus) sont moins étendues que celles concernant p. ex. le tannin proprement dit, alors que c'est précisément le premier groupe qui est le plus employé et aussi le plus répandu dans le règne végétal. Au moment où j'entrepris mon étude, on ne savait encore rien de la composition chimique de ce tannin; depuis a paru une note de Strauss et Gschwendner.

Mais, avant de passer à la description du tannin d'Eucalyptus, je désirerais rappeler brièvement le genre et l'espèce auxquelles appartiennent la plante mère.

Caractères systématiques de la plante.

Le vaste genre *Eucalyptus* forme avec *Angophora* un singulier complexe dans la famille des Myrtacées; les deux genres sont réunis en un même groupe, celui des Eucalyptinées. Eucalyptus se distingue d'Angophora par ce caractère que les pétales sont soudés et tombent en entier. Les espèces d'Eucalyptus sont des arbres ou des arbustes, indigènes de l'Australie et particulièrement des Nouvelles Galles du Sud. En dehors de ce domaine on cite *E. papuana* F. v. M. en Nouvelle Guinée et *E. deglupta* Bl. à Célèbes et à Céram. On trouve une description très développée de ce grand genre dans l'ouvrage de F. v. MUELLER: Eucalyptographia, a descriptive atlas of the Eucalypts of Australia and the adjoining islands; Melbourne, 1879—1884. D'autres renseignements sont donnés e. a. dans C. JOLY: Note sur les Eucalypts géants de l'Australie, Paris, 1885; H. DINGLER: Die Eucalypten Australiens, Deutsche Rundschau für Geographie und Statistik, 1881; et ENGLER u. PRANTL: Natürl. Pflanzenfam., III, 7, p. 89.

L'espèce en question, *Eucalyptus occidentalis* ENDL., a été décrite par ENDLICHER dans HUEGEL: Enumeratio plantarum Novae Hollandiae austro-occidentalis, 49 (1837); SCHAUER et LEHMANN: Plantae Preissianae, I, 128; v. MUELLER: Fragmenta phytographiae Australiae, II, 39; BENTHAM, Flora Australiensis, III, 235; et v. MUELLER: Eucalyptographia, dec. 6, n°. 3. On trouve dans le dernier ouvrage une bonne image de la plante.

Dans sa classification des espèces d'Eucalyptus d'après la forme des étamines, MUELLER a donné à Eucalyptus occidentalis une place parmi les „orthanthérées", caractérisées par des anthères ovales, dont la longueur est nettement plus grande que la largeur, et qui sont déhiscentes par des fentes à peu près parallèles. Voici la traduction de la description que v. MUELLER donne de l'espèce: „The flat-topped Yate. — Un arbre élevé (80 à 120 pieds anglais). Feuilles disséminées, de forme ovale ou plutôt lancéolées et courbées en croissant, épaisses et colorées de même façon des deux côtés. Les nervures latérales ne sont pas proéminentes, sont peu rapprochées et vont en s'écartant légèrement; la nervure marginale est plus ou moins éloignée du bord. Les points oléagineux sont difficilement

visibles. Les inflorescences sont portées par des tiges comprimées et parfois étalées, sont axillaires ou latérales, le plus souvent isolées, quelquefois réunies en petit nombre et terminales. Elles se composent de 3 à 12 fleurs; les pétioles floraux sont anguleux, de même longueur à peu près que le tube du calice ou plus courts; le petit bonnet (pétales soudés) cylindro-conique est environ deux fois plus long que le calice en forme de cloche renversée. Les étamines sont toutes fertiles; les filets sont jaunâtres, dressés et assez rigides aussi longtemps qu'ils ne sont pas mûrs; les anthères sont ellipsoïdales, déhiscentes par fentes longitudinales. Le style a à peu près la même longueur que les étamines; le stigmate est légèrement élargi. La forme des fruits ressemble à celle d'une poire coupée ou d'une cloche; le nombre des carpelles est de 4 (rarement 3 ou 5). Le fruit n'est pas nettement anguleux, mais quelque peu rayé. Le bord du fruit est proéminent et assez étroit; les valves à moitié proéminentes, en poinçon, libres. Les graines n'ont pas d'appendice; beaucoup de graines stériles, très étroites mais pas particulièrement petites."

Le plante doit l'indication de „flat-topped" à son aspect; le tronc s'élève parfois verticalement avec des branches dressées, de sorte que le feuillage s'étale en un plan au sommet. Mais généralement cette plante se présente comme arbuste. v. Mueller reconnut que cette espèce est fort variable, au point même qu'on a donné autrefois à diverses variétés des noms d'espèce, p. ex. *E. spathulata* Hook. et *E. macandra* F. v. M. (La variabilité des espèces d'Eucalyptus qui sont des arbustes est parfois si forte, que v. M. a exprimé l'opinion qu'un examen comparatif approfondi réduirait considérablement le nombre d'espèces de ce genre).

Ecorce de mallet (*Malletbark*). — L'écorce d'Eucalyptus occidentalis est actuellement exportée, comme une matière excellente pour le tannage, de l'Australie vers l'Europe, où elle paraît au marché sous le nom de „mallet". Une description macro- et microscopique de cette écorce a été donnée dans notre pays par van der Weerd [1]. A cette description (accompagnée d'images représentant la structure anatomique) j'emprunte les détails suivants: Le produit commercial consiste généralement en des fragments de diverses grosseurs, peu volumineux (c. à d. spécifiquement lourds). Extérieurement ces fragments sont souvent recouverts d'une

[1]) Pharmaceutisch Weekblad v. Nederland, 1906, p. 322.

couche subéreuse assez lisse, à fines rides longitudinales, de couleur gris-brun, assez facile à détacher. La face interne est un peu plus sombre, et également ridée longitudinalement. Le tissu interne est d'un brun jaunâtre pâle. La cassure est nette et granuleuse, et fibreuse pour les couches centrales. Dans les fragments un peu gros on voit un anneau de secrétions de „kino” parallèlement à la surface. A la loupe on reconnaît, en section transversale, des stries transversales et longitudinales, régulières, indiquant la structure de l'écorce secondaire. Au sujet de la constitution anatomique, il y a à remarquer qu'en général l'écorce primaire ne s'observe plus. Dans l'écorce secondaire on trouve des rayons médullaires formés d'une seule cellule en épaisseur et de 8 à 10 en hauteur; puis des faisceaux corticaux régulièrement disposés, souvent enveloppés de fibres cristallines contenant des prismes et parfois des mâcles d'oxalate de calcium.

Rappelons encore que peu de temps après son introduction en Europe l'écorce de mallet fut décrit par EITNER [1]), comme provenant de l'Oléacée *Jasminum Sambac*. Mais c'était là une erreur grossière, provenant de ce qu'on avait mis le nom de ce produit australien en rapport avec le nom javanais („melati”) de cette espèce de jasmin.

Tannins des Myrtacées.

Bien que beaucoup de genres de la famille des myrtacées contiennent du tannin, et que les espèces d'Eucalyptus appartiennent aux plantes les plus astringentes du monde, donc les plus riches en tannin, nous savons encore peu de chose des caractères chimiques des tannins des myrtacées. Le tannin de Caryophyllus (clous de girofle) fut isolé en 1895 par PEABODY [2]), qui trouva que sa composition est la même que celle du tannin de la noix de galle. Dans la note de HECKEL et SCHLAGDENHAUFFEN [3]), relative à ce qu'on appelle la résine tannique de Spermolepis, on trouve quelques renseignements sur la nature de ce tannin. Le genre Eucalyptus lui-même a fourni deux substances végétales particulières, qui sont probablement connexes au tannin. MAIDEN et SMITH [4]) isolèrent notamment du kino d'E. hemiphloia deux substances cristallines, l'eudesmine et l'aromadendrine. Toutes deux s'obtiennent par extraction par l'éther de poudre de kino humectée d'eau. Le résidu éthéré

[1]) *Der Gerber*, 1904, p. 346.

[2]) The tannin of cloves. *Amer. Journ. of Pharm.*, 1895, p. 300.

[3]) *Comptes rendus*, 114, 1291.

[4]) *Proceed. Roy. Soc. N.S.W.* 1895.

contient alors des cristaux d'eudesmine $C^{26} H^{30} O^{8}$, fondant à 99°. La partie résineuse de l'extrait d'éther fut également obtenue dans l'état cristallin en la secouant avec de l'éther; c'est l'aromadendrine $C^{29} H^{26} O^{12}$, dont le point de fusion est 216°. Ces deux substances offrent certains rapports avec la catéchine. L'aromadendrine fournit p. ex., par fusion potassique, de la phloroglucine et de l'acide protocatéchique. Dans E calophylla et Angophora lanceolata on trouve des substances analogues. STRAUSS et GSCHWENDNER [1]) isolèrent le tannin du mallet. La combustion du produit obtenu fournit 58,5 % et 58,01 % C et 5,69 % et 5,57 % H, d'où ils déduisirent la composition empirique $C^{41} H^{50} O^{20}$. Ce tannin présentait quelque conformité de caractères avec un tannin dit de québracho, mais provenant d'Acacia Cebil, que ces auteurs avaient décrit tout au long. — L'extrait aqueux d'écorce de mallet présente, suivant MANN et COWLES [2]), les réactions qualitatives suivantes:

Réactifs	Mallet ordinaire	„Silver mallet"	„Black mallet"
ébullition avec un égal volume d'ac. sulf. 1 : 9	pas de précipité, trouble après refroid.	précipité faible, plus abond. a. refroid.	fort peu de précipité, plus abond. a. refroid.
eau de brome........	précipité assez abond.	précipité abondant	précipité abondant
$Fe Cl^3$ dilué..........	„ vert-foncé	précipité abondant, vert-brunâtre	précipité peu abond., vert-brunâtre
$Fe Cl^3$ dil. avec NH^3.	„ rouge-brun abondant	rouge-brun	précipité abondant rouge-brun
acide tartrique.......	pas de précipité	pas de précipité	pas de précipité
ac. tart. avec NH^4Cl.	précipité floconneux, blanc	précipité blanc	précipité rouge-pâle
sulfate de cuivre......	précipité vert-pâle	précipité légèrement coloré	précipité peu abond.
sulf. d. cuivre avec NH^3	coloration verdâtre; faible précipité	précipité brun sale	coloration vert-brun, précipité
eau de chaux.........	précipité faible, brun clair	précipité assez abondant, rouge-brun	précipité assez abondant, rouge-brun
une goutte d'extrait dans de l'ac. sulf. conc.	rouge de vin à l'endroit du contact	rouge de vin	rouge de vin
alun de fer..........	coloration vert-foncé et précipité	précipité abondant noir-verdâtre	coloration noir-verdâtre; précipité
molybdate d'ammonium dans l'acide nitrique	pas de précipité; la coloration devient plus pâle	précipité abondant brun clair	pas de précipité.

[1]) *Zeitschr. f. angew. Chem.*, 19, p. 1121; *Collegium*, 1906, p. 257.
[2]) *Journ. Departm. of Agricult. West-Australia*, 1906, p. 31.

Le silver mallet et le black mallet sont des écorces de diverses variétés d'Eucalyptus occidentalis.

La teneur en tannin de cette écorce est très élevée. EITNER[1]) trouva 35 à 40,1 %. Comme le tannin s'extrait aisément par l'eau, EITNER considérait la matière comme excellente pour la préparation d'un extrait; il jugeait favorablement sa valeur technique. HOLMES[2]) rapporte que PROCTER, le chimiste du tannin bien connu, s'est exprimé dans les termes suivants au sujet de cette écorce: „it is one of the strongest natural tanning materials, we have had through our hands." Sans addition d'autres produits tannants, il donnait un cuir dur et mince. On pouvait s'en servir parfaitement en combinaison avec d'autres matières. PAESSLER[3]) donna comme résultat de ses analyses du mallet une teneur en tannin de 35 à 52 %, autres substances 5 à 10 %, matières insolubles 36,5 % et 11,5 % d'eau. Un produit commercial contenait 30 à 36 % de tannin et 55 à 59 % d'eau. Le cuir, préparé au moyen de cette matière, prend petit à petit une teinte foncée; cependant cette écorce est recommandable comme succédané du bois de québracho et de l'écorce d'acacia ou de chêne. HUTCHINS[4]) a indiqué le profit que la colonie du Cap pourrait tirer de la culture de l'Euc. occid.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

La matière qui a servi à mes recherches était l'écorce de mallet non moulue, que m'avait fourni une tannerie de la Hollande méridionale. L'accord parfait qui existait entre l'écorce examinée et la description du mallet donnée par VAN DER WEERD prouvait que c'était bien l'écorce d'*Eucalyptus occidentalis* ENDL. qui m'avait été fournie. Aussi n'ai-je rien à ajouter à cette description. L'écorce fut réduite en poudre B_{10}, et c'est avec cette poudre que j'ai fait mes recherches[5]).

[1]) *Der Gerber*, 1904 et 1905.

[2]) *Pharmac. Journ.*, 1905, I, p. 141.

[3]) *Der Ledermarkt*, 1905, nos 39, 40 et 41.

[4]) *Landbouw Journaal Kaap de Goede Hoop*, 1905, pp. 574 et 841.

[5]) Une analyse de la matière initiale me donna les résultats suivants: 13,4 % d'eau, 31,7 % de tannin, 35,7 % de matières insolubles, 5,74 % de cendres, 0,14 % de matières albuminoïdes, 19,17 % d'hydrates de carbone (calculés comme fécule), 8,1 % de pentosanes.

Préparation.

Une des plus grandes difficultés pour l'étude chimique des tannins réside dans la préparation d'une substance pure. Même le tannin de la noix de galle, qui a fait si souvent l'objet d'analyses, n'a pas encore été isolé incontestablement à l'état de pureté absolue. La difficulté de la purification de ces corps doit être attribuée à leur nature colloïdale. Personne, en effet, n'est encore parvenu à préparer un tannin cristallin, ou, plus exactement, les rares données relatives à un tannin cristallin (préparé de thé, écorce d'Hamamélis) demandent confirmation.

La façon dont on a préparé ces tannins, analysés à diverses époques, n'était pas toujours la même. Laissant de côté le mode de fabrication particulier du tannin proprement dit, on peut classer en trois groupes, suivant leur nature, les méthodes de préparation de ces substances:

1°. Méthodes par action d'un sel: à l'aide de carbonate de potassium ou d'acide sulfurique (Berzelius); à l'aide de sel marin (Löwe).

2°. Méthodes par épuisement: à l'éther acétique (Löwe, Etti, Trimble et d'autres); à l'acétone (Peabody).

3°. Méthodes par précipitation: *a*. à l'aide de diverses combinaisons métalliques, p. ex.: chlorure d'étain (Proust), acétate de plomb et vinaigre de plomb (Liebig, Mulder, Rochleder); *b*. à l'aide de divers dissolvants (Gilson, Knox et Prescott, Körner).

Les méthodes de séparation à l'aide de réactifs non neutres, comme l'acide sulfurique ou la potasse, fournissent évidemment un produit qui s'écarte considérablement du tannin existant dans la plante. Dans les diverses méthodes, à l'exception de 3^b, le dissolvant au moyen duquel on extrait le tannin de la plante est généralement de l'eau. Cependant, comme on trouve dans la bibliographie certaines indications d'après lesquelles l'eau décomposerait les tannins, surtout à chaud, on a cherché dans ces derniers temps d'autres dissolvants. L'éther alcoolisé, l'acétone et l'acétate d'éthyle semblaient les plus appropriés à cause de leur point d'ébullition relativement bas, et parce que le tannin de galle, le tannin par excellence, s'y dissout facilement. Trimble recommandait surtout l'acétone comme liquide d'extraction.

Afin d'examiner quel liquide convenait le mieux dans ce but, j'ai fait les expériences suivantes:

I. 25 grammes de poudre de mallet furent secoués avec de l'acétate d'éthyle. Le résidu d'évaporation de l'extrait était peu abondant, de

couleur brun clair, et il restait, après traitement par l'eau, une substance blanche.

II. Une même quantité de poudre fut d'abord humectée de 20 % d'eau et puis secouée avec de l'acétate d'éthyle. Le résultat n'était pas beaucoup meilleur. La substance blanche difficilement soluble dans l'eau présentait au microscope de longues aiguilles (à aspect cristallin), parfois plus ou moins courbées.

III. En traitant la poudre humectée d'eau à l'acétate d'éthyle, dans un appareil Soxhlet, j'obtins un extrait gluant et verdâtre, auquel l'éther enlevait une substance verte, grasse. Une quatrième quantité de 25 gr. fut épuisée d'abord par le chloroforme, pour éliminer cette substance grasse. Le reste, débarrassé de son chloroforme, fut ensuite traité par l'acétate d'éthyle dans un appareil Soxhlet, ce qui donna, après une extraction d'une semaine, 13 % d'extrait (l'écorce contenait 30 % de tannin). L'extrait fut dissous dans l'eau, débarrassé des impuretés graisseuses ou cireuses en secouant la solution avec de l'éther, puis additionné de 10 % de chlorure de sodium. Il se produisit un précipité brun et floconneux, qui ne disparut pas immédiatement lorsqu'on secoua avec de l'éther acétique. Au bout de quelques jours le liquide aqueux donna un dépôt blanc, formé de la substance, difficilement soluble dans l'eau, dont il a été question plus haut. Les extraits par l'éther acétique ne donnèrent que de faibles restes; le résultat d'une 1e opération était presque exempt de tannin. Il résulte de tout ceci que l'acétate d'éthyle convient mal comme dissolvant pour ce tannin d'eucalyptus. Le mode de préparation de Trimble (consistant à secouer la solution aqueuse avec de l'acétate d'éthyle) n'est donc pas ici d'un usage pratique.

IV. On a reconnu que l'emploi de l'acétone, recommandée en 1894 par Trimble comme dissolvant pour les tannides, convient bien, même pour d'autres tannins que celui de l'écorce de chêne. Voilà pourquoi 25 gr. de poudre d'écorce furent épuisés à l'acétone dans l'appareil Soxhlet. Au bout d'un jour j'obtins ainsi 16,2 % d'un extrait qui n'était que partiellement soluble dans l'eau. Cette expérience fut alors reprise avec une poudre contenant 20 % d'eau, et l'acétone en retira en 1 jour 25,7 % d'extrait. Celui-ci donna dans une petite quantité d'eau une solution claire; par dilution il s'en sépara une quantité notable de flocons. De cette solution aqueuse aussi l'acétate d'éthyle ne retira que de petites quantités de tannin.

V. J'examinai ensuite si le dissolvant de Pelouze (mélange de 75

cm^3. d'éther, 20 cm^3. d'alcool à 96 % et 5 cm^3. d'eau) donnerait par hasard de meilleurs résultats. Le résidu d'évaporation de l'extrait obtenu par percolation était brun foncé et pour une petite partie seulement soluble dans l'eau. Voilà pourquoi je ne m'occupai pas plus longtemps de cette méthode de préparation (pourtant excellente pour le tannin de galle). Mais la poudre déjà traitée par ce dissolvant fut épuisée ensuite par de l'alcool à 96 %, ce qui donna une quantité considérable d'un extrait brun clair, que l'on pouvait aisément obtenir à l'état de poudre, bien soluble dans l'eau.

Afin de mieux connaître la différence dans la valeur des trois liquides employés, j'ai pris 1 gr. de poudre d'écorce, que j'ai laissé macérer pendant 5 jours dans 10 cm^3. de dissolvant, en secouant souvent; puis j'ai fait évaporer 5 cm^3. de l'extrait clair. Le résidu comportait, pour l'éther acétique, 7 % de la poudre d'écorce, et contenait relativement peu de tannin. L'acétone donna 37,6 % d'un extrait gluant, donnant dans l'eau une solution trouble; l'alcool 45,3 % d'un extrait sec et cassant, presque complètement soluble dans l'eau.

Ces simples expériences ne sont pas seulement intéressantes parce qu'elles prouvent combien l'alcool absolu est excellent comme dissolvant pour le tannin du mallet, mais aussi parce qu'on en peut conclure qu'on ne saurait recommander une méthode générale de préparation pour les tannins, en se basant sur les résultats obtenus pour un groupe déterminé de ces substances. Ainsi p. ex., si l'acétone est un liquide excellent pour obtenir une solution de tannin d'écorce de chêne ou de noix de galle, pour le mallet elle ne convient pas très bien. Et pour quelques autres tannins donnant du rouge l'éther acétique fut reconnu comme n'étant d'aucun usage.

Puisque j'avais constaté ainsi que l'alcool à 96 % était le liquide qui convenait le mieux pour l'extraction de l'écorce, j'ai pris environ 7 kg. de poudre d'écorce, que j'ai mis avec le liquide dans un percolateur en verre, et j'ai exposé le produit de la percolation directement au feu pour distiller l'alcool, jusqu'à ce que j'eus obtenu un extrait peu concentré. Ce procédé de distillation, sans précautions en apparence, convenait parfaitement dans notre cas. En premier lieu les vapeurs d'alcool éliminaient rapidement la plus grande partie de l'air contenu dans le matras et rendaient ainsi minime l'oxydation par l'oxygène de l'air; en second lieu l'opération était beaucoup plus courte que si l'on s'était servi d'un bain-marie ou de vapeur. L'extrait alcoolique fut

chauffé doucement jusqu'à ce qu'il fut sec et facile à réduire en poudre. L'extrait sec est alors une poudre d'un brun cannelle clair. L'éther n'en dissout que des traces; à froid l'éther acétique enlève une petite quantité d'une substance verte, gluante, mais à la température d'ébullition il se dissout aussi un peu de tannin. L'acétone, même bouillante, n'enlève également que peu de tannin. Dans l'eau l'extrait obtenu se dissout facilement, sauf une petite quantité de la substance blanche susnommée.

Afin de retirer le tannin de cet extrait, et de l'obtenir dans un état de pureté plus grande, je pouvais opérer de diverses façons, ainsi que je l'ai indiqué plus haut. Mais les méthodes par précipitation à l'aide de combinaisons métalliques pouvaient être laissées complètement de côté, parce qu'on a constaté souvent que par cette voie la purification est impossible. On précipite toujours d'autres substances végétales en même temps, en particulier des hydrates de carbone et des acides organiques, qui plus tard restent toujours comme impuretés dans le tannin. En outre, dans l'évaporation de la solution contenant des acides, il se produit le plus souvent une décomposition des tannins. Dans la bibliographie chimique on trouve décrites comme tannins diverses préparations qui furent isolées par l'acétate de plomb ou le vinaigre de plomb, et qui n'étaient que des produits fort impurs, ou même ne présentaient pas du tout les caractères d'un tannin (tels l'acide galitanique et l'acide aspertanique des élèves de ROCHLEDER). A mon avis c'est à ce mode de préparation que l'on doit attribuer le fait, que l'on a considéré à tort, pendant longtemps, les tannins comme des combinaisons glucosidiques.

J'ai examiné en premier lieu ce qu'on pouvait obtenir en suivant la méthode de LÖWE. A cet effet, j'ai dissous 200 gr. d'extrait dans 1 l. d'eau et j'ai filtré la solution. A ce liquide brun foncé j'ai ajouté 300 gr. de chlorure de sodium en cinq portions, et j'ai recueilli séparément les précipités formés: je les ai exprimés, et lavés avec des solutions saturées de chlorure de sodium. Les diverses fractions ne présentaient pas de grandes différences de couleur. Elles furent réunies, réduites en pâte avec de l'eau et dialysées dans un courant d'eau. Au bout de 2 jours le liquide n'était pas encore exempt de chlorure de sodium, mais, comme il commençait à se développer des organismes inférieurs, j'arrêtai l'opération. Le dialysat était devenu presque clair; le dépôt fut séparé par filtration et la solution fut évaporée à siccité. En dissolvant dans l'alcool absolu la poudre absolument sèche, je pus éliminer encore une grande

partie du sel marin, mais je n'obtins pas encore un produit complètement privé de ce sel. En outre, en traitant la substance à l'acide sulfurique dilué et bouillant j'obtins un sucre réducteur, ce qui prouvait bien qu'elle contenait encore un hydrate de carbone. Comme l'agitation avec de l'éther acétique ne donna aussi qu'un resultat peu satisfaisant, j'abandonnai cette méthode.

J'eus finalement plus de succès en suivant une méthode dont on avait déjà constaté les bons résultats dans la séparation d'autres substances organiques, notamment la précipitation de substances dissoutes dans un solvant neutre à l'aide d'un autre liquide neutre. Pour appliquer cette méthode, j'ai dissous 20 gr. d'extrait dans 100 cm.^{3} d'alcool à 96 %. En ajoutant à cette solution 20 cm.^{3} d'éther, j'obtins un précipité de couleur claire, que je recueillis (*A*). Au filtrat j'ajoutai encore une fois 20 cm.^{3} d'éther, et le précipité (*B*) fut de nouveau recueilli et séché. En ajoutant 70 cm.^{3} d'éther au filtrat de *B* j'obtins encore un précipité assez abondant *C*. Et le filtrat de *C*, traité par un excès d'éther, donna encore un précipité tout aussi abondant *D*. Aussi longtemps que ces précipités restaient encore dans leur eau mère, ils paraissaient peu colorés; mais après leur séparation, le lavage et le séchage, ils prenaient la même couleur brun cannelle. C'étaient des poudres friables, non hygroscopiques. Lors de la filtration de la liqueur éthérée-alcoolique elles forment aisément, par évaporation de l'éther, une masse sirupeuse brune; mais cela ne tient pas à une déliquescence, puisqu'il n'y en a pas trace à l'air libre, lorsque la poudre est parfaitement sèche.

J'ai fait des analyses élémentaires de ces diverses préparations, préalablement séchées à 100°; en voici le resultat:

I.	0,1465	g. de	*A*	ont fourni	0,3057	g. de CO^2	et	0,0735	g. de	H^2O
II.	0,2201	„	*A*	„	0,4604	„	„	0,1035	„	„
III	0,1230	„	*B*	„	0,2549	„	„	0,0622	„	„
IV.	0,1537	„	*B*	„	0,3196	„	„	0,0741	„	„
V.	0,1630	„	*C*	„	0,3470	„	„	0,0801	„	„
VI.	0,1640	„	*C*	„	0,3489	„	„	0,0841	„	„
VII.	0,1717	„	*D*	„	0,3668	„	„	0,0798	„	„
VIII.	0,1859	„	*D*	„	0,3992	„	„	0,0888	„	„
IX.	0,2080	„	*D*	„	0,4461	„	„	0,0916	„	„

De ces données on déduit la composition suivante, en pourcents.

Numéros des analyses	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
Préparations........	*A*	*A*	*B*	*B*	*C*	*C*	*D*	*D*	*D*
Carbone %	56,90	57,04	56,50	56,70	58,06	58,02	58,26	58,56	58,49
Hydrogène %	5,57	5,22	5,62	5,36	5,46	5,69	5,16	5,31	4,89
Oxygène (diff.) % ..	37,53	37,74	37,88	37,94	36,48	36,29	36,58	36,13	36,62

On voit d'après ce tableau que pratiquement la teneur en hydrogène est la même pour les diverses fractions, mais que la teneur en carbone est variable, et notamment plus élevée pour les dernières fractions que pour les premières. Bien qu'aucun des produits analysés ne puisse être considéré comme un tannin chimiquement pur, je crois pourtant qu'il est permis de donner à la fraction *C* le nom de „tannin mallet". La fraction *C* était la partie la plus pure du produit obtenu; elle contenait cependant encore 1,3 % de cendres. Elle était bien exempte d'hydrates de carbone, mais ne se dissolvait pas complètement dans l'eau. Les tannins décrits jusqu'ici comme „parfaitement purs" se rapprochaient généralement bien moins du produit pur que cette fraction *C* du tannin d'Eucalyptus occidentalis.

Comme le rendement n'était pas grand dans ce mode opératoire, j'ai traité suivant le même principe une quantité plus grande d'extrait. A cet effet, celui-ci fut dissous dans le double de son poids d'alcool absolu, et la solution fut filtrée à travers un tampon d'ouate. J'ajoutai au filtrat la moitié de son volume d'éther, ce qui donna un précipité que je divisai finement par agitation, que je recueillis ensuite et que je lavai à l'alcool-éther (2 : 1). Sec ce précipité (I) constituait les 32 % de la quantité primitive d'extrait. Le filtrat fut étendu avec les $^{3}/_{4}$ de son volume d'éther, bien secoué, et le précipité fut recueilli et lavé à l'éther. Le produit obtenu (II) constituait le 22 % de l'extrait et correspondait par ses propriétés à la fraction *C* de tantôt. L'addition d'un volume égal d'éther au filtrat de II donna encore un troisième produit, formant les 5 % de la masse d'extrait, de sorte que 17 % restèrent en solution dans le mélange d'éther et d'alcool. La partie restée dissoute contenait encore du tannin, mais se composait en majeure partie des autres constituants de l'extrait du mallet; je ne m'en occuperai plus. Les produits *A* et *B* de la 1ère préparation et I de la 2e contenaient des hydrates de carbone. Après traitement par un excès d'une solution bouillante de *HCl* à 2 %, I donna 12 % de sucre réducteur, calculé comme glucose. Les préparations *C* et II ne donnèrent plus de sucre réducteur. En parlant dans la suite de „tannin mallet" j' aurai en vue le produit II.

Deux analyses élémentaires de ce produit donnèrent:

I. 0,1372 gr. de substance fournirent 0,2933 gr. de CO^2 et 0,0638 gr. de H^2O,
II. 0,2222 gr. „ „ 0,4764 „ „ 0,1042 „ „

Ces données conduisent à la composition suivante en pourcents:

	I	II
C %	58,30	58,47
H %	5,17	5,21

Propriétés.

Le tannin mallet est une poudre brun cannelle, non hygroscopique, à saveur fortement astringente. Elle ne fond pas quand on la chauffe, mais se carbonise en donnant une petite quantité d'un sublimé cristallin. Elle est aisément soluble dans l'eau, l'alcool méthylique et l'alcool éthylique. Ces solutions se comportent comme des solutions colloïdales. Il est impossible de les saturer en les concentrant; on obtient toujours des liquides sirupeux. L'alcool amylique, l'acétone et l'éther acétique n'en dissolvent que fort peu, mais il suffit d'ajouter une petite quantité d'alcool éthylique pour augmenter énormément la solubilité de ce tannin. L'addition de 10 % d'eau à l'acétone suffit pour dissoudre la substance. Elle est pratiquement insoluble dans l'éther, le benzène, le chloroforme, l'essence de pétrole, le tétrachlorure de carbone, le sulfure de carbone et des solutions saturées de sulfate de sodium ou de chlorure de sodium. Il est bien remarquable que ce tannin ne se dissout pas facilement dans l'acétone et l'éther acétique, alors que ces deux substances sont considérées comme de bons dissolvants pour les tannins en général. Du moins, cette idée a été répandue par l'ouvrage de Trimble: „the Tannins". Mais il faut remarquer que Trimble avait surtout en vue les tannins d'écorce de chêne et de noix de galle, qui tous deux sont aisément solubles; et les recherches des dernières années ont appris que plusieurs des tannins fournissant un rouge tannique ne possèdent pas cette propriété.

Voici quelques réactions présentées par une solution à 1 %:

Le chlorure ferrique donne un liquide vert sale, où l'on trouve après filtration une quantité notable d'un sel ferreux. Ce réactif oxyde donc le tannin.

Le nitrate d'argent donne un précipité; par chauffage il se sépare de l'argent métallique.

La liqueur de Fehling est réduite à l'ébullition.

Une solution de bichromate de potasse (1 : 10) ne donne pas immédiatement une réaction; ce n'est qu'à la longue qu'il se forme un précipité brun.

Le sulfate de cuivre produit graduellement un précipité brun.

Une solution de gélatine (1/2 %) donne un précipité brun volumineux.

Une solution de sulfate de quinine (5 %) produit un précipité gris-clair.

Le réactif de Gardiner (molybdate d'ammonium à 5 % et chlorure d'ammonium à 25 %) donne un précipité brun abondant.

Le réactif de Rawson, c. à d. l'addition de chlorure d'ammonium jusqu à ce que le liquide commence à se troubler, puis d'ammoniaque, donne un précipité rouge-brun.

Le réactif de Klunge, une solution alcaline d'oxyde de plomb, donne une coloration brun foncé.

L'ammoniaque et la soude caustique occasionnent une coloration rouge, qui se fonce rapidement à l'air.

Les acides minéraux font naître un précipité jaune clair, probablement le tannin lui-même.

Les solutions salines concentrées précipitent la substance même du tannin.

Constitution empirique.

Pour établir la formule empirique, il faudrait connaître, à côté de la composition en pourcents, le poids moléculaire. La détermination de cette constante n'est pas bien possible pour les tannins. Les méthodes cryoscopique et ébullioscope, généralement suivies, donnent pour ces substances non cristallines des résultats fort peu concordants. Dans ses recherches sur le tannin, WALDEN (1898) ne put même pas établir un nombre bien déterminé pour le tannin ordinaire. Les nombres trouvés sont très élevés et diffèrent considérablement les uns des autres. Les résultats obtenus par d'autres auteurs, pour des tannins fournissant du rouge, sont encore moins satisfaisants. En aucun cas les résultats ne sont de nature à pouvoir servir pour l'établissement d'une formule. J'ai donc

renoncé à la détermination du poids moléculaire, et je me suis contenté de construire une formule de composition relative, d'après les chiffres fournis par la combustion.

Les 4 analyses des préparations *C* et *H* donnent en moyenne 58,21 % de carbone et 5,38 % d'hydrogène; une substance dont la formule serait $n\,(C^{19}\,H^{20}\,O^{9})$ contiendrait 58,16 % de carbone et 5,10 % d'hydrogène.

Pour simplifier je représenterai donc le tannin mallet par la formule $C^{19}\,H^{20}\,O^{9}$.

Produit acétylique.

2 gr. de tannin furent bouillis pendant six heures avec 2 gr. d'acétate de sodium et 10 cm.³ d'anhydride acétique. En déversant la masse réagissante dans un excès d'eau froide, j'obtins un précipité légèrement coloré, qui fut privé d'impuretés solubles en décantant d'abord et lavant ensuite sur le filtre. Le rendement était de 2,6 gr. Ce produit fut purifié davantage par dissolution dans l'alcool éthylique chaud, d'où il se sépara par refroidissement en flocons presque blancs.

Le produit obtenu était une poudre amorphe jaune clair, inodore et insipide, sans point de fusion fixe (à 258° il noircissait). Il est insoluble dans l'éther, l'essence de pétrole, le tétrachlorure de carbone et l'eau; il se dissout facilement dans l'acétone, l'éther acétique, le benzène et le chloroforme; il est peu soluble dans les alcools éthylique, méthylique et amylique froids, mais se dissout aisément et complètement à chaud. Par refroidissement la substance se sépare de nouveau de ces solutions à l'état amorphe.

Par une solution de soude caustique à 10 %, froide, la substance n'est pas attaquée au commencement, mais peu à peu elle se dissout. La dissolution est plus rapide à l'ébullition, et alors le liquide prend une couleur rouge foncé. On voit par là que la molécule ne contient pas de groupes hydroxyle; ce n'est qu'après saponification que la dissolution a lieu.

La combustion du produit a donné:

I. 0,1536 gr. de substance ont fourni 0,3317 gr. de CO^2 et 0,0714 gr. de H^2O
II. 0,1620 „ „ „ 0,3497 „ „ „ 0,0702 „ „

Deux déterminations d'acétyle suivant Sisley ont fourni respective-

ment 36,2 et 37,5 % d'acétyle; j'ai trouvé ainsi que la composition en pourcents est:

	I	II	moyenne	Calculé d'après $C^{38} H^{28} O^{17} (C^2 H^3 O)^{10}$
C	59,07 %	58,9 %	59,0 %	58,7 %
H	5,16	4,81	5,0	4,89
(O)	85,77	36,29	36,0	36,41
acétyle	36,2	37,5	36,9	36,3

Les résultats de cette analyse apprennent donc qu'un chauffage de quelques heures, en présence d'anhydride acétique et d'acétate de sodium sec, ne produit pas seulement une acétylation des groupes hydroxyle, mais encore qu'il se sépare les constituants de l'eau:

$$2\, C^{19} H^{20} O^9 \rightarrow C^{38} H^{38} O^{17} (+ H^2 O) \rightarrow C^{38} H^{28} O^{17} (C^2 H^3 O)^{10}.$$

Ainsi donc, outre qu'il se combine un groupement acétyle à 5 des 9 atomes d'oxygène, il est probable qu'il y a encore un sixième atome d'oxygène hydroxylique.

Composé benzoylique.

3 gr. de tannin furent dissous dans 300 cm.^{3} d'eau; cette solution fut secouée avec 6 cm.^{3} de chlorure de benzoyle; puis on y ajouta 6 cm.^{3} d'une lessive de soude à 50 % et on agita de nouveau. Il se forma une masse brune, dure, qui fut séparée par filtration et lavée à l'eau. La substance fut ensuite séchée, d'abord sur une assiette non émaillée, puis à 80°. Après avoir été réduite en poudre fine, la masse fut traitée à l'éther jusqu'à ce que liquide n'en enlevait plus rien. Il se dissolvait dans l'éther une quantité assez considérable d'anhydride benzoïque. La partie insoluble dans l'éther était le dérivé benzoylique du tannin. C'était une poudre de couleur claire, amorphe, sans odeur ni saveur, n'offrant pas de réaction avec $Fe\,Cl^3$. Elle se dissolvait aisément dans l'acétone, mais très peu dans l'alcool. La solution acétonique pouvait même être précipitée assez complètement par l'alcool.

Voici le résultat de l'analyse élémentaire:

I. 0,1227 gr. de substance donnèrent 0,3035 gr. de CO^2 et 0,0544 gr. de H^2O
II. 0,1466 „ „ „ 0,3608 „ „ „ 0,0602 „ „

Je déduisis de là la composition suivante, en pourcents:

	I	II	moyenne	Calculé pour $C^{19}H^{15}O^{12}(C^6H^5CO)^5$
C	67,46 %	67,10 %	67,28 %	67,50 %
H	4,92	4,56	4,74	4,17
O (diff.)	27,62	28,34	27,98	28,33

Le résultat de ces analyses ne peut s'expliquer autrement qu'en admettant qu'il s'est produit une oxydation considérable. Dans les conditions de l'opération il devait d'ailleurs se produire une fixation d'oxygène, car c'est un fait bien connu qu'en secouant une solution alcaline de tannin dans l'air l'oxygène de l'air est très rapidement combiné. Bien qu'un grand nombre de tannins aient été benzoylés de la façon décrite ci-dessus (le chauffage avec du chlorure de benzoyle ou de l'anhydride benzoïque donne des résultats moins satisfaisants), il n'est fait mention nulle part de ce phénomène d'oxydation. En général les nombres trouvés pour la teneur en carbone sont plus élevés que ceux que je viens de communiquer (69 à 71 %). Il est donc assez naturel de supposer qu'une partie de ces dérivés était encore mélangée d'anhydride benzoïque (dont la teneur en C est de 74,3 %). Cet anhydride est, en effet, inévitable comme produit accessoire dans la benzoylation en solution alcaline. Ce dérivé aussi apprend que des 20 atomes d'hydrogène de la molécule du tannin il y en a au moins 5 qui sont unis à l'oxygène.

Dérivé bromé.

La solution aqueuse du tannin mallet donne avec l'eau de brome un précipité floconneux, tout comme plusieurs tannins fournissant du rouge, et contrairement à ce que font le tannin ordinaire ou celui de myrobolan. Voici comment j'ai préparé une certaine quantité de ce précipité. 20 gr. de tannin furent dissous dans 1 litre d'eau; la solution fut filtrée sur du papier et j'y ajoutai de l'eau de brome jusqu'à ce que le liquide sentait nettement le brome. Il se déposait une précipité jaune que je séparai par décantation et que je purifiai ensuite par lavage sur le filtre. Par exsiccation à l'air, à la température ordinaire, la préparation se fonçait sur les bords. Voilà pourquoi elle fut desséchée dans le vide par l'acide sulfurique. Néanmoins la couleur de la préparation parfaitement sèche était brun foncé; mais, lorsqu'elle eut séjourné pendant quelques

mois dans un tube, conservé dans l'obscurité, la couleur était devenue notablement plus claire. Cette substance a une odeur faible et une saveur caractéristique, peu prononcée. Elle se dissout facilement dans l'alcool, difficilement dans l'acétone, l'éther acétique et le benzène; pas du tout dans l'éther, le chloroforme, l'essence de pétrole et l'eau. Elle se dissout aisément dans une solution diluée de potasse; traitée par des acides étendus, cette solution donne de nouveau un précipité de flocons rouge brun. Après chauffage avec de la chaux je pus constater, de la façon ordinaire, la présence de bromure dans la masse. Par ébullition avec de l'eau de chaux il ne se séparait pas de brome; cet élément avait donc pénétré dans le noyau de la molécule. Des déterminations de brome d'après CARIUS donnèrent des résultats peu satisfaisants. D'ailleurs, on avait déjà remarqué autrefois que, si l'on veut faire cette détermination pour des tannins bromés, le brome se soustrait en partie à la réaction avec le nitrate d'argent. Pourtant il semble que le brome ne soit pas fortement combiné, car, après quelques semaines, le tube contenant la préparation dégageait une faible odeur de brome. Je dus renoncer à analyser plus profondément cette préparation.

L'action d'acides minéraux dilués sur les tannins ne donne pas les mêmes résultats pour tous. Pour quelques-uns, comme le tannin ordinaire, le produit formé est principalement de l'acide gallique (si l'on fait abstraction d'une toute petite quantité d'un produit indéfinissable, coloré). Pour d'autres, notamment ceux de myrobolan, dividivi et algarobilla, il se forme comme produit principal de l'acide ellagique et en outre toujours de l'acide gallique. Un troisième groupe enfin, comprenant la plupart des tannins connus, fournit par ce traitement une substance rouge soluble dans l'eau, et en outre généralement un peu d'acide gallique. On a cru pendant longtemps que l'action des acides donnait toujours naissance à un sucre réducteur. Mais mes recherches ont montré encore une fois que tel n'est pas le cas, et que le sucre ainsi formé provient d'hydrates de carbone, existant comme impuretés dans le tannin [1]).

[1]) Ainsi p. ex. le tannin mallet précipité à l'aide d'un sel fournissait, par traitement à l'acide chlorhydrique dilué, outre le rouge et l'acide gallique, un sucre réducteur. Ce sucre avait une saveur nettement sucrée. Par ébullition avec 12°/₀ d'acide chlorhydrique j'obtins un distillat où je pouvais déceler du méthylfurfurol. L'osazone se composait d'aiguilles jaunes, microscopiques, dont

Le tannin mallet fut mis à digérer pendant 3 jours dans une quantité 20 fois plus grande d'acide chlorhydrique à 2%, puis mis à bouillir pendant 4 heures dans un matras muni d'un tube dressé. Il se forma bientôt une quantité abondante de rouge; après refroidissement du liquide, cette substance fut recueillie sur un filtre. Puis elle fut de nouveau étendue d'eau et filtrée, et cette opération fut répétée jusqu'à ce que l'eau du lavage fut neutre. La substance ainsi obtenue, d'un beau rouge, le „rouge mallet" [1]), fut séchée à la température ordinaire. Le filtrat fut concentré, puis filtré après séparation du rouge encore déposé, et finalement agité avec de l'éther. Le résidu d'éther contenait des cristaux en forme d'aiguilles. La solution dans l'eau fut décolorée au charbon et puis secouée encore une fois avec de l'éther. J'obtins finalement une petite quantité de cristaux d'un jaune pâle (35 gr. de tannin sec donnèrent environ 200 mg. de cristaux).

Ces cristaux se dissolvaient assez difficilement dans l'eau, aisément dans la potasse caustique et les carbonates alcalins; avec ces derniers ils donnaient de l'anhydride carbonique. Les solutions alcalines se coloraient en vert à l'air; dans KOH la couleur verte passait rapidement au rouge. KCN donnait aux solutions une couleur rouge foncé. Le point de fusion de la substance séchée à 100° était 224°. En chauffant j'obtins un sublimé blanc, cristallin, présentant les réactions du pyrogallol. Il est donc certain qu'il s'est formé ici une petite quantité d'acide gallique. Du liquide agité avec l'éther je n'ai pas pu séparer un sucre. Dans les cas où l'on a mentionné la quantité de sucre formée aux dépens d'un tannin, cette quantité était si petite ($\pm$ 2 %) qu'il pouvait difficilement être question d'une combinaison glucosidique avec le tannin.

Comme certains phénomènes semblent indiquer qu'une ébullition en liqueur acide provoque en partie une décomposition assez profonde du tannin, peut-être une oxydation, j'ai examiné si cette opération donne naissance à CO^2. A cet effet j'ai fait bouillir, dans un grand ballon pour distillations fractionnées, 1 gr. de tannin dans 10 cm.^{3} de HCl à 2%. Le

---

le point de fusion (non corrigé) était 183 à 184°. Le sucre ainsi obtenu est donc un méthylpentose, très probablement du rhamnose (p. d. f. de la rhamnosazone 180°).

[1]) J'ai préféré les dénominations de „tannin mallet" et „rouge mallet" à ceux de tannin d'Eucalyptus et rouge d'Eucalyptus, parce que les premiers noms font connaître directement la provenance de la substance séparée, alors que cela n'est pas le cas en citant le nom du genre.

tube latéral était relié à un petit flacon laveur de Bunsen, contenant de l'eau, et celui-ci à son tour à un flacon d'Erlenmeyer, contenant 100 cm.^{3} de baryte normale. Après une ébullition de 2 $^1/_2$ h. on ne constatait qu'un trouble très faible de l'eau de baryte, tellement faible qu'on pouvait le mettre sur le compte de l'air contenu dans le ballon et le flacon laveur. Je n'ai donc pas observé la formation d'anhydride carbonique.

Rouge mallet.

Cette substance, de couleur rouge vermillon, est une poudre amorphe, douce au toucher, sans odeur ni saveur. Il y a deux propriétés principales des tannins qu'on n'y retrouve plus, savoir la solubilité dans l'eau et par conséquent la saveur astringente. Elle est en outre peu soluble dans l'éther, insoluble dans le benzène et l'essence de pétrole, partiellement soluble dans l'alcool, l'acétone et l'éther acétique; après une première dissolution, ces solvants ne prennent plus rien de la portion qui ne s'est pas dissoute. Il semblait donc qu'on pouvait faire une séparation, mais, sauf la solubilité, il n'y avait aucune différence de propriétés entre les deux fractions. Dans la potasse caustique la substance se dissout lentement; peu de temps après le mélange de 6 gr. de rouge avec 50 cm.^{3} de potasse à 10 %, la masse se prenait en gelée; au bout d'un jour il s'était formé un liquide clair et mobile, d'où le rouge était complètement précipité par l'acide chlorhydrique. Cependant, j'ai constaté que dans la préparation une grande partie du rouge formé reste en solution. Immédiatement après l'ébullition il s'était déposé, dans deux épreuves différentes, 46,6 et 45,8 % de rouge. Mais le filtrat était encore d'un rouge intense et le dépôt continuait à se former. Dans tous le cas, le produit principal de l'action d'acides étendus sur le tannin mallet est le rouge mallet. Bien que les preuves certaines fassent encore défaut, je suis convaincu que la quantité de rouge formée est à peu près égale à la quantité de tannin dont on part.

Voici le résultat des analyses élémentaires du produit, séché à 100°:

I. 0,1006 gr. de rouge mallet ont fourni 0,2295 gr. de CO^2 et 0,0431 gr. de H^2O
II. 0,1266 „ „ „ „ 0,2926 „ „ 0,0551 „ „
III. 0,2849 de rouge mallet (sol. d. l'alcool)
ont fourni 0,6594 „ „ 0,1144 „ „
IV. 0,2277 „ „ (insol. d. l'alcool)
ont fourni 0,5276 „ „ 0,0875 „ „
V. 0,2908 „ „ (insol. d. l'alcool)
ont fourni 0,6724 „ „ 0,1128 „ „

De là la composition suivante, en pourcents:

	I	II	III	IV	V
C %	62,22	63,03	63,12	63,19	63,06
H %	4,76	4,84	4,46	4,27	4,31
O %	33,02	32,13	32,42	32,54	32,63

	Moyenne des 5 analyses	Calculé d'après $C^{57} H^{50} O^{22}$
C %	62,90	62,98
H %	4,53	4,60

Il résulte de la composition du rouge mallet que ce corps dérive du tannin par élimination d'eau; la façon la plus simple de représenter cette réaction est la suivante:

$$3\, C^{19} H^{20} O^{9} = C^{57} H^{50} O^{22} + 5\, H^{2}O.$$

Mais il est clair que cette équation ne donne pas une idée exacte de la réaction qui se produit, car elle n'explique pas la formation d'une petite quantité d'acide gallique.

Rouge mallet acétylique.

Dans la bibliographie on ne trouve aucune indication au sujet de la présence de groupes hydroxyle dans le rouge de tannin. Et pourtant il me semble que précisément la présence de ces groupes pourrait indiquer les relations de cette substance avec son tannin primitif. Voilà pourquoi le rouge mallet fut mélangé au double de son poids d'acétate de sodium sec et au quintuple de son poids d'anhydride acétique, et le mélange fut chauffé. Même après quelques heures d'ébullition il n'y avait pas encore de réaction apparente; voilà pourquoi l'ébullition fut reprise trois jours de suite, chaque jour pendant 6 heures. Mais même au bout de ce temps la substance n'était pas encore dissoute et il semblait au commencement qu'il ne se produisait aucune réaction. Pourtant, après qu'on eut déversé l'eau, décanté et lavé jusqu'à réaction neutre, on reconnut à la réaction de la cacodyle et à la formation d'acétate d'éthyle que des radicaux acétiques étaient entrés dans le produit. L'analyse le confirma d'ailleurs. Je trouvai notamment que 0,2203 gr. de substance donnaient 0,4942 gr. de CO^2 et 0,0880 gr. de H^2O; et en appliquant la méthode de Sisley je pus, en saponifiant 0,450 gr. de substance, obtenir par distillation 39,7 cm³. d'acide acétique $\frac{1}{10}$ n.

	Observé	Calculé pour $C^{57} H^{35} O^{22} (C^2 H^3 O)^{15}$
C	61,18 %	60,84 %
H	4,44	4,66
O (diff.)	34,38	34,50
Acétyle	37,9	37,6

Par ses propriétés cette substance s'écarte du tannin mallet acétylique; c'est ainsi qu'elle est presque absolument insoluble dans l'alcool, tant bouillant que froid, puis dans l'eau, l'éther, l'éther acétique et l'essence de pétrole. La solubilité dans le benzène, l'acétone et le chloroforme est très faible. A froid une solution à 10 % de KOH n'a pas d'action sensible; à l'ébullition la substance se dissout en donnant un liquide rouge, très foncé, dans lequel les acides déterminent de nouveau la formation d'un précipité rouge.

L'analyse donna ce résultat inattendu que sur 19 atomes C il reste encore toujours 5 groupements OH acétylables. L'oxygène éliminé doit donc avoir une autre provenance que les groupements hydroxyle. Or, plusieurs auteurs (e. a. Böttinger, 1884) admettent qu'il existe un groupement carboxyle dans la molécule du tannin; il est donc probable que c'est principalement de l'oxygène kétonique qui participe à la réaction produisant le rouge.

Théorie de la formation du rouge.

Ainsi que je l'ai déjà dit plus haut, les tannins peuvent être classés en trois groupes, d'après les produits résultant de l'action d'acides étendus; 1°. ceux qui fournissent principalement de l'acide gallique; tels que le tannin proprement dit; 2°. ceux qui donnent en majeure partie de l'acide ellagique, et en outre un peu d'acide gallique; tels sont les tannins de dividivi, de myrobolan et d'algarobilla; enfin 3°. les producteurs de „rouge".

Il y a une différence essentielle entre l'action d'acides étendus et bouillants sur le premier et sur les deux autres groupes. Dans le premier cas la molécule de tannin s'empare des constituants de l'eau, dans l'autre c'est de l'eau qui est éliminée.

Ainsi: 1. $C^{14} H^{10} O^9 + H^2O = 2\, C^7 H^6 O^5$
(tannin pr. d.) (acide gallique)

2. $C^{14}H^{10}O^{10} = C^{14}H^{6}O^{8} + 2H^{2}O$
(tannin d'algarobilla) (acide ellagique)

3. $3C^{19}H^{20}O^{9} = C^{57}H^{50}O^{22} + 5H^{2}O$
(tannin mallet) (rouge mallet)

Ce n'est donc que pour le tannin proprement dit, et ceux du même genre, que l'on peut parler d'une hydrolyse; dans les deux autres groupes la réaction a lieu précisément en sens contraire. L'idée d'après laquelle l'ébullition avec des acides dilués donnerait, pour les deux derniers groupes aussi, une décomposition hydrolytique, reposait donc sur l'hypothèse, réfutée depuis longtemps, que le tannin serait un glucoside, et est donc inexacte.

Voici comment on peut représenter, suivant les idées actuelles, ce qui se passe dans la formation d'acide gallique et d'acide ellagique aux dépens des tannins des deux premiers groupes.

I.

$+H^{2}O \longrightarrow 2$

tannin pr. d. acide gallique

II.

$-2H^{2}O \longrightarrow$

tannin d'algarobilla (?) acide ellagique.

Dans le premier cas la molécule de tannin se scinde donc en 2 molécules d'acide gallique, en absorbant les constituants de l'eau, tandis que dans le second il se formerait une lactone, la molécule perdant de l'eau. La série grasse présente un formation de lactone analogue dans la transformation de l'acide allylacétique en γ-valérolactone, par ébullition avec l'acide sulfurique étendu.

$$\underset{v}{CH^{2}}=\underset{\gamma}{CH}-\underset{\beta}{CH^{2}}-\underset{\alpha}{CH^{2}}-COOH \longrightarrow CH^{3}-CH-CH^{2}-CH^{2}-CO \quad (CH \text{—} O \text{—} CO)$$

acide allylacétique γ-valérolactone

La condition qui régit la formation de cette lactone est la présence de la double soudure γ-ν; dans la formule de structure admise pour le tannin d'algarobilla il y a deux pareilles doubles soudures à l'endroit γ-ν.

Comment les choses se passent-elles maintenant pour les tannins fournissant du rouge? Il n'est pas possible évidemment de donner en ce moment une réponse décisive à cette question; cependant, les faits actuellement connus permettent déjà de se faire une idée des rapports entre le tannin et le rouge. L'examen du tannin d'écorce d'Eucalyptus occidentalis p. ex. a appris:

1°. que ce tannin est un homologue supérieur du tannin proprement dit ($C^{19} H^{20} O^9 — C^{14} H^{10} O^9$);

2°. que la présence de groupements carboxyle dans la molécule est fort peu probable, puisque le dérivé acétylique aussi bien que le dérivé benzoylique sont difficilement solubles dans la potasse caustique;

3°. que des 9 atomes d'oxygène 5 au moins figurent dans un groupement hydroxyle;

4°. que le rouge dérive du tannin par déshydratation;

5°. que dans le rouge 5 au moins des 9 atomes d'oxygène, primitivement présents dans le tannin, existent encore comme oxygène hydroxylique.

Ces faits prouvent qu'une formation de lactone, comme pour les tannins ellagiques, n'est pas bien possible, vu l'absence de groupements carboxyle. Il n'est pas possible non plus qu'il se soit produit une réaction entre 2 groupements hydroxyle, puisque ceux-ci ont passé dans le rouge, sans modification. En comparant les propriétés des tannins de ce groupe avec celles des deux autres, on trouve que les points de différence essentiels sont: la formation du rouge et la teneur plus élevée en C et H. Il me paraît assez logique de mettre ces deux propriétés en rapport l'une avec l'autre. La teneur plus élevée en C et H de ces tannins peut, avec grande probabilité, être mise sur le compte de chaînons latéraux aliphatiques dans la molécule. En effet, plusieurs de ces tannins ont fourni par la fusion potassique des acides gras, notamment de l'acide acétique jusqu'à l'acide butyrique et l'acide valérique. Or, on peut se représenter que les atomes d'hydrogène liés à un des atomes C du chaînon latéral entrent en réaction avec l'oxygène kétonique qui, selon toute probabilité, existe dans chaque molécule de tannin. En général une pareille réaction formera un nouvel anneau C; on peut ex-

pliquer par là comment il se fait qu'un phénol plurivalent comme le rouge de tannin devient difficilement soluble dans l'eau. Le nombre peu considérable de données expérimentales ne permet pas encore de développer davantage cette hypothèse; je ferai pourtant remarquer que dans l'étude de la constitution des tannins, on a fait trop peu attention à des faits concrets, comme la différence de composition élémentaire de divers dérivés, et qu'à plusieurs reprises on a basé des hypothèses relatives à la constitution des tannins, des classifications etc., sur des faits moins importants que ceux-là. Il en était ainsi en particulier pour les résultats de la fusion potassique, dans laquelle ne s'obtenaient généralement que des traces de substance cristalline, de sorte qu'il n'y avait aucune conclusion à en tirer.

Fusion potassique.

Bien que les résultats de la fusion avec la potasse, obtenus par plusieurs auteurs qui ont étudié les tannins, fussent peu encourageants dans leur ensemble, j'ai pourtant soumis le tannin mallet à cette opération. J'ai pris 75 gr. de KOH, que j'ai fait fondre dans une cuvette en argent, et j'ai ajouté au liquide, par petites quantités, 5 gr. de tannin mallet; avant d'ajouter une nouvelle quantité j'attendais chaque fois que l'action eût cessé d'être violente. Lorsqu'il n'y eut presque plus de dégagement gazeux, je cessai de chauffer. Après refroidissement la masse fut dissoute dans l'eau, et la solution, acidifiée par de l'acide sulfurique dilué, fut secouée avec de l'éther. Le résidu d'éther se composait d'une masse résineuse, de couleur foncée. Celle-ci fut mélangée avec une solution de carbonate de sodium, filtrée et de nouveau traitée à l'éther. Après évaporation de l'éther il reste encore un résidu de couleur foncée, contenant des cristaux (j'estimais qu'il y en avait à peu près 100 mgr.). Ce reste fut rendu encore plus pur par dissolution dans l'eau et filtration. La solution brun clair finalement obtenue avait une odeur phénolée. Le chlorure ferrique la colorait en vert, et l'eau de chaux transformait cette couleur en un violet rougeâtre; $Fe\,SO^4$ donnait une coloration bleue; le chlorhydrate de vanilline une couleur rouge; le vanadate d'ammonium une couleur bleue; le tungstate de sodium une couleur jaune; le molybdate d'ammonium une couleur orangée; le brome produisait un précipité orangé: l'acétate de plomb et le vinaigre de plomb donnaient des précipités; le nitrate d'argent était réduit. Ces réactions prouvent

que j'avais obtenu un mélange de divers phénols, qu'il était impossible de séparer, vu la faible quantité de substance. Il semblait qu'il y avait surtout du pyrogallol. Je n'obtins pas d'acide cristallin (tel que l'acide protocatéchique).

Le résultat peu satisfaisant de cette expérience me fit chercher une meilleure méthode pour obtenir des produits de destruction. J'essayai un procédé qui avait déjà donné un bon résultat pour les constituants de l'extrait de filix. 35 gr. de tannin furent melangés avec 70 gr. de poussière de zinc et 210 cm.^{3} de soude caustique à 15 %, et chauffés 2 jours de suite, chaque jour pendant 7 heures, dans un bain d'eau bouillante. Par élévation de température (accompagnée d'un dégagement d'hydrogène) la solution brun foncé devint d'un jaune clair. Après refroidissement l'excès de poussière de zinc fut séparé par filtration, et le liquide fut acidifié par l'acide sulfurique. Il se sépara ainsi une substance résineuse, qui ne fut pas isolée par filtration, afin de pouvoir extraire par agitation avec l'éther les inclusions cristallines qu'elle aurait pu contenir. Les traitements par l'éther furent poursuivis jusqu'à ce que ce liquide n'enlevait plus que de petites quantités de substance résineuse. La résidu de l'évaporation de l'éther était gras et présentait une faible odeur (d'acide butyrique). Ce reste fut repris par l'eau, la solution fut filtrée et évaporée jusqu'à être reduite à un petit volume, puis de nouveau traitée à l'éther; le résidu d'évaporation de l'éther fut dissous dans l'eau, puis de nouveau traité à l'éther, et cette opération fut répétée jusqu'à ce qu'il ne restait plus qu'une solution aqueuse faiblement colorée. Cette solution abandonna petit à petit des cristaux, que je recueillis; je constatai qu'ils se dissolvaient dans le carbonate de sodium en mettant de l'anhydride carbonique en liberté; la solution se colorait peu à peu en vert. La solution aqueuse des cristaux se colorait en rouge par KCN. Séchés à 100°, les cristaux fondaient à 222°. Il résulte de tout ceci que les cristaux étaient de l'acide gallique. La quantité en était trop faible pour permettre d'en faire une analyse élémentaire. Le liquide décanté des cristaux fut alcalinisé par le carbonate de sodium et secoué avec de l'éther. Le résidu d'éther était cristallin et blanc; p. d. f. 219°. Le chlorhydrate de vanilline lui donnait une couleur rouge; le réactif de Weselsky (acétate d'aniline + KNO^2) produisait un précipité rouge vermillon. $FeCl^3$ donnait une coloration violette, qui passait au jaune par l'action de l'acide sulfurique. Par chauffage avec le chloroforme et la potasse il se formait un

liquide rouge jaunâtre. Toutes ces réactions correspondent exactement à celles de la phloroglucine. La solution, complètement privée de phloroglucine par l'éther, donna, après acidification par l'acide sulfurique, encore une petite quantité d'acide gallique.

Ainsi donc, bien que j'eus obtenu de cette façon deux produits bien caractérisés, la formation de ces produits doit pourtant être attribuée à une réaction accessoire. De beaucoup la plus grande partie du produit de la réaction se composait de la substance noire, résineuse, mentionnée ci-dessus. Je tentai vainement d'extraire encore de cette masse, par l'action de divers solvants, una substance cristalline. Il me semble qu'il n'y a pas du tout lieu de baser sur ces résultats des spéculations au sujet de la composition du tannin, ainsi qu'on l'avait fait antérieurement (Etti, tannin d'écorce de chêne).

Epreuve de chauffage.

Une épreuve qui manque rarement dans un examen de tannin est le chauffage du tannin à une température déterminée, et l'analyse des corps qui se sont éventuellement formés. Mais il ne peut être veritablement question d'analyse que pour le produit de décomposition du tannin proprement dit. Car, dans ces conditions, ce tannin est transformé en pyrogallol bien que le rendement en pyrogallol soit bien inférieur à la quantité calculée. de sorte que la réaction s'accomplit d'une façon bien moins complète que pour l'acide gallique. Certains autres tannins ont également donné du pyrogallol, d'autres encore, par contre, de la pyrocatéchine. Mais les quantités des produits formés restent toujours bien au-dessous de ce que donne le tannin pr. d. Aussi ces substances n'ont-elles été identifiées, pour la plupart, que par une seule réaction qualitative (et pas toujours la plus caractéristique), tout comme dans le cas de la fusion potassique (voir Trimble: the Tannins [1])).

Afin de ne négliger aucun moyen pour arriver à la connaissance de la composition du tannin mallet, j'ai appliqué à cette substance l'épreuve

[1]) Trimble aussi donne, pour distinguer les produits de décomposition des tannins: acide pyrocatéchique, phloroglucine, pyrocatéchine et pyrogallol, un certain nombre de réactions qui sont certainement insuffisantes. C'est par cette façon défectueuse d'analyser que l'on peut expliquer comment il crut trouver de l'acide protocatéchique comme produit accessoire de la formation du rouge du tannin d'écorce de chêne.

de chauffage suivante. 5 gr. de tannin furent dissous dans 25 gr. de glycérine, et la solution fut chauffée à 160°; après que la température eut été maintenue à 160° pendant 20 minutes, elle fut portée à 190° et maintenue à cette hauteur pendant 3 minutes. Après refroidissement, la solution fut étendue d'un peu d'eau, et agitée avec de l'éther à diverses reprises. Le faible résidu d'éther fut épuisé par l'eau et la solution ainsi obtenue fut filtrée. La solution concentrée laissa par cristallisation une trace d'une substance cristallisée, dont la solution aqueuse donna, avec le chlorure ferrique, le sulfate ferreux, l'eau de chaux et le nitrate d'argent, incontestablement les réactions du pyrogallol; le précipité que l'eau de brome produisit dans la solution fit supposer en outre la présence d'un autre corps de la nature d'un phénol.

Le liquide aqueux, fourni par la distillation sèche de 10 gr. de tannin, présenta des réactions tout à fait semblables.

Ainsi donc, bien que la présence d'une petite quantité de pyrogallol ait été décelée avec une assez grande certitude dans le produit du chauffage, il n'est pas du tout prouvé par là que d'autres phénols y fassent défaut; au contraire, leur présence est même probable.

Distillation sur la poussière de zinc.

Le fait, qu'en distillant du tannin en présence de poussière de zinc Nierenstein obtint du diphénylméthane, me fit espérer d'arriver également à un pareil produit, aisément reconnaissable, en partant du rouge mallet. En effet, certaines propriétés de cette substance me faisaient songer à un dérivé de l'oxyanthraquinone. 3 gr. de rouge furent donc distillés avec de la poussière de zinc, dans un courant d'hydrogène, suivant la méthode décrite dans le „Praxis des organischen Chemikers" de Gattermann. Comme résultat j'obtins une minime quantité d'une substance cristalline, incolore, fusible à 70°, peut-être du diphényle.

Aperçu des résultats obtenus.

1. Le tannin d'écorce d'Eucalyptus occidentalis Endl. a un composition représentée par la formule empirique n $(C^{19} H^{20} O^{9})$.

2. On peut acétyler cette substance et on obtient alors un produit dont la composition est: $C^{38} H^{28} O^{17} (C^2 H^3 O)^{10}$.

$$2\,C^{19}H^{20}O^{9} - H^{2}O = C^{38}H^{38}O^{17} \longrightarrow C^{38}H^{28}O^{17}(C^{2}H^{3}O)^{10}.$$

3. Un benzoate fut obtenu suivant l'équation:

$$C^{19}H^{20}O^{9} + 3O = C^{19}H^{20}O^{12} \longrightarrow C^{19}H^{25}O^{12}(C^{6}H^{5}CO)^{5}.$$

4. L'eau de brome précipite de la solution aqueuse une substance, où *Br* a probablement pénétré dans le noyau.

5. Par ébullition avec de l'acide sulfurique dilué, le tannin mallet donne naissance au rouge mallet, peu soluble dans l'eau, et à des traces d'acide gallique; mais il ne se forme pas de sucre.

6. La composition empirique du rouge mallet est $C^{57}H^{50}O^{22}$. La formation aux dépens du tannin peut être représentée par

$$3\,C^{19}H^{20}O^{9} - 5\,H^{2}O = C^{57}H^{50}O^{22}.$$

7. Le rouge mallet s'acétyle en donnant $C^{57}H^{35}O^{22}(C^{2}H^{3}O)^{15}$.

8. En chauffant le tannin avec de la poussière de zinc et une solution de soude caustique à 15%, on obtient de faibles quantités d'acide gallique et de phloroglucine, ainsi qu'une notable quantité d'une substance foncée, résineuse.

9. La distillation sèche donne du pyrogallol et des traces d'autres phénols.

10. La distillation avec de la poussière de zinc donna des traces d'une substance à odeur aromatique et fondant à 70°, probablement du diphényle.

CONCLUSION.

Les nouvelles connaissances que ces recherches ont ajoutées à la chimie des tannins sont en résumé les suivantes.

Seule la précipitation fractionnée par et dans des liquides neutres peut donner des tannins quelque peu purs.

En acétylant les tannins de la façon ordinaire, on leur enlève en même temps de l'eau; le produit formé ne contient pas de groupements acides.

Le processus de benzoylation en liquide alcalin produit une oxydation considérable.

Dans la formation du rouge, les groupements hydroxyliques ne prennent aucune part notable à la réaction. Il ne se forme pas de sucre.

Le chauffage avec de la poussière de zinc et une solution de soude caustique donne de meilleurs résultats que la fusion potassique ordinaire.

Enfin, je ne prétends pas que ces faits s'appliquent à tous les tannins; j'ai tout simplement voulu y fixer l'attention, parce que leur connaissance peut être utile dans l'étude d'autres tannins.

Laboratoire du Musée Colonial à Harlem.

UN APPAREIL SPECTRAL AUTOCOLLIMATEUR DE GRANDE CLARTÉ, EN MÊME TEMPS MONOCHROMATEUR,

PAR

H. E. J. G. DU BOIS, G. J. ELIAS et F. LÖWE.

(Communication préliminaire).

Dans beaucoup d'opérations optiques on a besoin d'un illuminateur unissant une grande clarté à la pureté monochromatique de la lumière, de préférence de l'ordre de 0,1 $\mu\mu$. Malgré la grande diversité des appareils spectraux dont on dispose [1]), il nous semble qu'il y a là encore une lacune. Il est vrai que WÜLFING [2]) construisit dans ce but un monochromateur et examina les intensités qu'il est possible d'atteindre au moyen de diverses sources lumineuses; mais l'ouverture n'était que de $^1/_8$ et la dispersion était également assez faible. Un autocollimateur décrit dernièrement par FABRY et JOBIN [3]) n'avait qu'une ouverture de $^1/_{16}$. Dans ces derniers temps l'un de nous [4]) décrivit trois appareils spectraux à déviation constante, — normale ou parallèle, — mais où une grande clarté n'était pas non plus de rigueur.

La combinaison de cette dernière condition avec une dispersion considérable conduit tout naturellement à l'application du principe de l'autocollimation, de préférence à l'aide de deux „demi-prismes"; en effet, si l'on veut se servir de l'appareil spectral comme source lumineuse spectrale secondaire, il est nécessaire que la fente d'entrée soit immobile et l'immobilité de la fente de sortie est également exigée — exception faite peut-être pour de petites sources lumineuses mobiles. Nous ne nous cachons pas toutefois les défauts qui sont inhérents à cette méthode, le plus grand étant la forte proportion de lumière faus-

[1]) H. KAYSER, Handb. d. Spectroscopie, 1, pp. 489 et suivantes, donne un aperçu allant jusqu'à 1900.

[2]) E. A. WÜLFING, *N. Jahrb. f. Mineralogie*, Beil. 12, 343, 1898. — C. ZEISS, *Ztschr. f. Instrumentenk.* 18, 209, 1898. — S. NAKAMURA, *Ann. d. Phys.*, (4), 20, 811, 1906.

[3]) CH. FABRY & A. JOBIN, *Journ. de Phys.*, (4), 3, 202, 1904.

[4]) F. LÖWE, *Zeitschr. f. Instr. Kunde*, 26, 330, 1906 et 27, 271, 1907.

sement réfléchie; il y a aussi les inconvénients résultant de ce qu'on appelle un „vignettement" du faisceau lumineux, par la nécessité de mettre les fentes à diverses hauteurs.

Une forte clarté est surtout nécessaire dans les expériences de polarisation, où il ne passe que fort peu de lumière lorsque les nicols sont presque croisés. Il résulte de là que dans ce cas il n'y a aucun inconvénient à ce que l'appareil polarise lui-même la lumière, et il peut même être avantageux que chaque réfraction se produise sous l'angle de polarisation; car alors il n'y a aucune perte par réflexion pour la lumière qui est polarisée parallèlement aux arêtes réfringentes du prisme. Dans sa position ordinaire l'appareil laisserait donc passer de la lumière présentant une forte polarisation partielle dans le sens de la verticale.

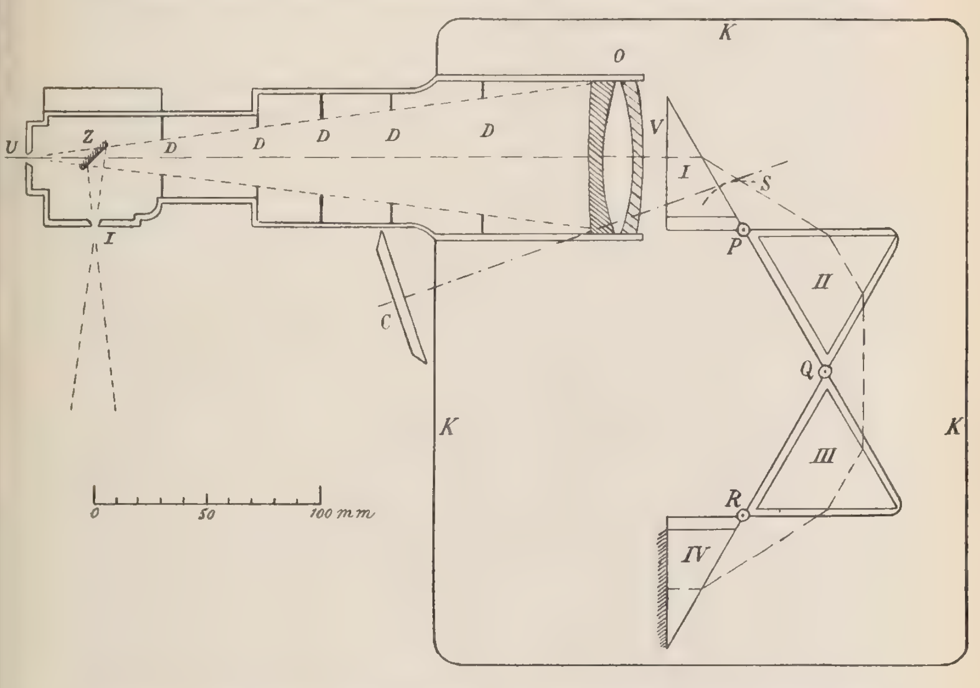
D'après la loi de BREWSTER, il faut alors que l'angle réfringent des prismes entiers soit de $(180^\circ - 2 \operatorname{arctg} n)$; on prendra de préférence des prismes de 60° (resp. 30°), correspondant à $n = \sqrt{3} = 1{,}732$. Dans ce cas on obtient pour 2 prismes entiers et 2 demi-prismes le simple schéma ci-contre, où tous les angles d'incidence sont de 60°.

Le verre à choisir doit satisfaire aux conditions principales suivantes: 1°. l'indice de réfraction pour une couleur moyenne doit être à peu près 1,73; 2°. il ne doit pas y avoir une forte absorption de la lumière violette; 3°. il faut que le verre soit homogène et ne présente pas de bulles; 4°. qu'il soit durable; 5°. que les blocs à tailler aient une dimension suffisante. Malgré le grand choix que l'on a actuellement, il était néanmoins impossible jusqu'ici de satisfaire d'une façon satisfaisante à ces 5 conditions. Pour l'appareil que la maison C. ZEISS construisit au commencement de l'année 1907, nous avons choisi provisoirement du flint lourd n°. 1771 de la maison SCHOTT & C[ie]. à Jéna, pour lequel $n_D = 1{,}794$; d'après ce qui précède, cela exigerait en réalité un angle réfringent d'un peu plus de 58° (resp. 29°). La valeur de δn de C à F est 0,0309, d'où résulte pour chaque prisme entier une dispersion de $4^\circ{,}4'$; donc, pour la marche totale des rayons, $2 \times (\frac{1}{2} + 1 + 1 + \frac{1}{2}) \times 4^\circ 4' =$ presque 25°.

Pour que le système reste dans la position du minimum de déviation, il faut que chaque prisme effectue, autour des points R, Q et P, une même rotation par rapport au précédent. Le prisme I reste invariablement assujetti au tube du collimateur; si tout point de II décrit un arc de cercle autour de P, tous les points de III décrivent des cycloïdes, et ceux de IV des cycloïdes d'ordre supérieur; la rotation totale de III

et IV par rapport à la plaque de base est donc de $2x$, resp. $3x$, abstraction faite de leur translation simultanée.

Dans un cas pareil l'un de nous (F. L.) a construit avec succès, il y a plusieurs années, pour un monochromateur en quartz, un mécanisme à roues dentées; c'est ce système que nous avons également choisi. Nous avons fait usage de la même installation qui avait servi à fabriquer les



formes de dents assez compliquées. D'ailleurs Hamy [1]) décrivit dernièrement un mécanisme analogue, construit par Jobin.

Pour plus de simplicité, le prisme II est mis en rotation par un arc à vis, représente schématiquement en S, en agissant sur une tige en bambou aboutissant à l'endroit où se trouve l'observateur. La lecture se fait sur le cercle C; les tablettes sur lesquelles reposent les prismes sont munies de pieds en maillechort, qui glissent sur une plaque de verre à glaces; le prisme IV est argenté à la face postérieure [2]). L'angle réfringent de I est de 30° 40′; la face d'entrée V, de 52 × 52 mm,

[1]) M. Hamy, *Journ. de phys.*, (4), 7, 52, 1908; *Zeitschr. f. Instr. Kunde*, 28, avr. 1908.

[2]) Il serait peut-être préférable, à maint point de vue, d'appliquer un

forme un angle d'environ 40′ avec le front de l'onde, ce qui rejette sur le côté la réflexion nuisible. L'objectif, en trois parties, a un diamètre de 67 mm. et une distance focale de 260 mm., de sorte que l'ouverture numérique est $^1/_4$. D'après le calcul, l'aberration sphérique latérale est de l'ordre de 0,01 mm. Une petite partie de la surface antérieure convexe est noircie afin d'éviter la réflexion; des diaphragmes carrés *D* sont introduits dans le même but dans le tube du collimateur; tout le système de prismes est placé sous un couvercle en métal *K*, sous lequel se trouvent encore des cuvettes avec les substances nécessaires pour protéger les surfaces des verres contre l'humidité, l'acide carbonique, l'acide sulfhydrique etc. Il va de soi que ce n'est qu'au bout d'un certain temps que l'on pourra juger de l'efficacité de ces précautions.

A l'extrémité du tube collimateur il y a une „tête à fente" mobile autour de son axe. La fente d'entrée bilatérale I, munie d'un prisme de comparaison, est longue de 3,5 mm., un peu mobile et circulaire (rayon de courbure 70 mm.), de sorte que l'inclinaison et la courbure des raies spectrales sont compensées pour une couleur moyenne; la fente est mise au foyer au moyen d'une rainure à spirale. Un petit miroir *Z*, argenté à la face antérieure, dirige les rayons vers la lentille; à leur retour les rayons passent au-dessus ou au-dessous du miroir pour atteindre la fente de sortie *U*; celle-ci est également bilatérale, longue de 3.5 mm., mais rectiligne. Elle peut être remplacée par des oculaires monocentriques, dépourvus de réflexion, de 9 à 25 mm. de distance focale, ou bien par une petite cassette normale de 60 × 90 mm., qui ne permet évidemment de photographier qu'une petite partie du spectre en une fois.

Tout cet appareil, sans aucune partie en fer, est placé d'une façon très condensée sur une plaque de marbre. Les vis calantes forment un triangle rectangle, dont un côté de l'angle droit est situé sous l'axe optique, lequel est à une hauteur de 125 mm. au-dessus de la table.

Pour des mesures dans l'ultra violet, l'objectif est remplacé par un achromatique quartz-fluorine ($\varnothing$ = 33 mm., f = 260 mm., ouverture

miroir métallique contre la face postérieure, en interposant de la glycérine; on pourrait alors enlever aisément ce miroir et employer l'instrument en lumière transmise. Il faudrait dans ce cas ajouter encore une lunette ou spectrographe à chambre obscure. Le même miroir pourrait servir, à la rigueur, pour donner à la lumière la direction voulue. D'ailleurs, il y a des alliages dont le pouvoir réflecteur dans l'ultra-violet (320 $\mu\mu$ environ) est bien plus élevé que celui de l'argent.

$^{1}/_{8}$); de plus, on emploie dans ce cas deux demi-prismes en quartz d'apres CORNU.

L'un de nous a muni autrefois un spectrographe d'une échelle particulière graduée en longueurs d'onde de 5 $\mu\mu$ en 5 $\mu\mu$ [1]); cette échelle était très commode. Mais pour les instruments à fort pouvoir dispersif ce principe n'est pas recommandable; on obtient des résultats plus précis à l'aide d'une courbe de calibrage, bien que ce procédé soit moins rapide. Pour effectuer ce calibrage on se sert des raies des spectres de l'hydrogène, de l'hélium et de l'arc au mercure; puis encore du spectre de l'étincelle du cuivre et de celui de la flamme du potassium; on obtient ainsi une répartition assez régulière de raies de 410 à 770 $\mu\mu$. La précision des lectures est de l'ordre de 0,05 $\mu\mu$.

Bien que dès le commencement nous eussions veillé à ce qu'il n'y eût pas de retard dans la marche du mécanisme moteur, il n'y avait pas moyen de l'annuler complètement, ce qui fait que, dans les lectures, il était nécessaire de faire mouvoir le mécanisme toujours dans le même sens. Nous espérons qu'en y apportant de nouveaux perfectionnements il sera possible de corriger ce défaut.

Nous avons reconnu que cet appareil, employé comme spectromètre, permettait d'obtenir une séparation très forte de raies spectrales voisines; le pouvoir résolvant des prismes, dans le sens ordinaire, est égal à 65 000. C'est ainsi p. ex. qu'avec un fort oculaire on décompose la raie jaune de l'hélium en ses deux composantes, dont la distance est d'environ 0,035 $\mu\mu$.

FABRY et JOBIN (l. c. p. 208) donnent un tableau comparatif de la largeur qui, dans le spectre, correspond à un intervalle de longueurs d'onde de 1 $\mu\mu$, notamment dans le violet, au voisinage de 434 $\mu\mu$; dans le rouge la dispersion est évidemment bien plus faible.

Appareil	Dispersion
BRUCE (Yerkes-Observatory)	1,4 mm par $\mu\mu$
MILLS (Lick-Observatory)	0,8 „ „ „
FABRY et JOBIN	2,0 „ „ „
DU BOIS, ELIAS et LÖWE	1,96 „ „ „
Réseau de ROWLAND de l'Université de Berlin, 1er ordre (5684 traits par cm.; 390 cm. de rayon)	2,18 „ „ „

[1]) F. LÖWE, *Zeitschr. f. Instr. Kunde*, 26, 332, 1906; 28, 261, 1908.

La distance focale quatre fois plus grande chez FABRY et JOBIN est donc sensiblement compensée par notre dispersion beaucoup plus forte.

Bien que nous eussions fait tout notre possible pour empêcher des réflexions, nous avons constaté qu'il était impossible d'éviter un peu de lumière diffuse, — provenant probablement d'une diffusion de la lumière sur les faces et à l'intérieur des prismes —; on aura donc toujours à tenir compte de la présence, dans une faible mesure il est vrai, de cette lumière diffuse. D'ailleurs, tous les appareils ou prismes que nous avons examinés présentaient le même phénomène à un degré plus ou moins fort. La question de savoir s'il y a encore une certaine diffusion dans un milieu réfringent macro-homogène, optiquement „vide", est très difficile à trancher, et pour le moment on doit encore la considérer comme pendante [1]).

Le „vignettement" est d'environ 25 %, comme on l'observe par accomodation sur le diaphragme carré de l'objectif. L'appareil, employé comme monochromateur, satisfaisait par son intensité lumineuse à ce que nous en attendions; en se servant de lumière solaire on a une intensité 5 à 10 fois plus forte (suivant les circonstances météorologiques) que si l'on projette sur la fente d'entrée le cratère d'un arc électrique. En lumière monochromatique de grande pureté on peut donc encore faire usage d'appareils de polarisation d'intensité très faible. Si l'on emploie cet appareil comme illuminateur, il faut que toute la marche des rayons, depuis la source jusqu'à la rétine, en particulier la divergence, soit appropriée à celle à l'intérieur de l'instrument, pour qu'on en retire réellement tous les avantages possibles.

Berlin, „BOSSCHA-Laboratorium".

---

[1]) C. A. LOBRY DE BRUYN et L. K. WOLFF, *Rec. d. Trav. Chim.*, 23, 155, 1904; L. MANDELSTAM, *Physik. Zeitschr.*, 8, 608, 1907 et 9, 398, 1908; M. PLANCK, *ibid.*, 8, 906, 1907.

L'INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE ET DE L'AIMANTATION SUR LES SPECTRES D'ABSORPTION ET DE FLUORESCENCE SÉLECTIVES,

PAR

H. E. J. G. DU BOIS et G. J. ELIAS [1]).

1. Les remarquables propriétés paramagnétiques des combinaisons des métaux terreux rares furent découvertes en 1899 [2]), et bientôt après l'un de nous exprima en ces termes la probabilité que les phénomènes magnéto-optiques dans ces corps présenteraient de nouvelles particularités caractéristiques, vu la forte absorption sélective qui accompagne ces phénomènes:

„La polarisation rotatoire magnétique a le signe positif ou négatif „pour les composés des différents métaux de cette série (de l'erbium), „comme d'ailleurs pour ceux de la série du fer. Je n'ai pas pu constater „jusqu'ici un effet particulier de l'aimantation sur le spectre d'absorp-„tion très caractéristique d'une solution de chlorure d'erbium fortement „paramagnétique; d'ailleurs M. ZEEMAN lui-même l'avait déjà cherché „en vain pour le spectre d'émission de l'erbine chauffée. Des expérien-„ces sont en préparation pour déterminer la rotation dans les raies d'ab-„sorption mêmes et aux alentours immédiats" [3]).

Entretemps d'autres expérimentateurs avaient communiqué quelques résultats, dont l'accord laissait beaucoup à désirer; ce n'est qu'en 1906 que nous pûmes reprendre dans ce laboratoire les expériences projetées depuis longtemps. L'un de nous trouva en effet, pour le chlorure d'erbium, une courbe de dispersion caractéristique pour la polarisation

---

[1]) D'après *Versl. Kon. Akad. v. Wet. Amst.* 16, pp. 635, 749 et 878, 1908. Pour les notations, voir § 10.

[2]) H. DU BOIS & O. LIEBKNECHT, *Ann. d. Physik*, (4), 1, 196, 1900; ST. MEIJER, *Ann. d. Physik*, (4), 1, 661, 1900.

[3]) H. DU BOIS, *Rapp. Congr. de Phys.*, 2, 499, Paris 1900; *Ann. d. Phys.*, (4), 7, 944, 1902.

rotatoire magnétique à l'intérieur et dans le voisinage d'un domaine d'absorption étroit [1]).

Dans les premières tentatives infructueuses que nous venons de mentionner, on ne put pas observer d'influence directe de l'aimantation sur les bandes d'absorption peu nettes d'une solution aqueuse de chlorure d'erbium, c. à d. un effet ZEEMAN dans le sens ordinaire; le grand réseau de ROWLAND employé à cette époque était d'ailleurs le même que celui dont nous nous sommes servi dans les recherches présentes. Il est évident que l'observation d'un pareil effet simple est beaucoup plus aisée qu'une mesure satisfaisante de la polarisation rotatoire, dans laquelle on rencontre beaucoup de difficultés. D'ailleurs, il y a un lien tellement étroit entre ces deux façons de se présenter d'un seul et même phénomène, et elles sont si intimement liées à la réfraction anomale, que chacune de ces formes reste indéterminée si l'on n'étudie pas en même temps les autres.

JEAN BECQUEREL jr. [2]) reprit une pareille étude en recourant aux bandes d'absorption plus étroites et plus nettes de certains fragments cristallins très rares — xénotime, tysonite, parisite, monazite —, dont HENRI BECQUEREL sen. [3]) avait déterminé les spectres d'absorption. L'influence de la température sur de pareils spectres, déjà plus ou moins connue, fut également examinée de plus près. En même temps que notre première communication sur ce sujet [4]) parut un travail effectué au laboratoire de Leyde par KAMERLINGH ONNES et JEAN BECQUEREL [5]), dans lequel les substances furent soumises à une température allant jusqu'à — 260° en chiffres ronds, en les plaçant dans l'hydrogène liquide ou solide; mais le champ n'atteignit que 18 kilogauss environ. Nous supposons connus les résultats de ces intéressantes recherches.

[1]) G. J. ELIAS, *Physik. Zeitschr.*, 7, 931, 1906; voir en cet endroit le reste de la bibliographie. *Ibidem*, 9, 355, 1908.

[2]) J. BECQUEREL, *Compt. rend.*, 142, pp. 775, 874 et 1144, 1906; 143, pp. 769, 890, 962 et 1133, 1906; 144, pp. 132, 420, 592, 682, 1032 et 1336, 1907; 145, pp. 413, 795, 916, 1150 et 1412, 1907; 146, pp. 683 et 1308, 1908; 147, p. 121, 1908. *Physik. Ztschr.*, 8, pp. 632 et 929, 1907; *Phil. Mag.*, (6), 16, 153, 1908.

[3]) H. BECQUEREL, *Ann. de chim. et phys.*, (6), 14, 170, 1888.

[4]) H. E. J. G. DU BOIS et G. J. ELIAS, *Versl. Kon. Akad. Wet. Amst.*, 16, 635, 1908.

[5]) J. BECQUEREL et H. KAMERLINGH ONNES, *Ibidem*, 16, 678, 1908; *Le Radium*, 5, 227, 1908.

2. Dans une tentative antérieure de classification de tous les éléments d'après leurs propriétés magnétiques et celles de leurs composés [1]), il est dit:

„Les éléments nouvellement reconnus: hélium, argon, [2]) néon, kryp-„ton, xénon, n'ont pas encore été examinés; il n'est guère probable „qu'ils soient autres que diamagnétiques. On peut classer 63 autres „éléments, dont 37 diamagnétiques, 22 paramagnétiques, 4 ferromag-„nétiques à la température ambiante; tandis qu'en 7 cas (*Be*, *Mg*, *Sc*, „*Nb*, *La*, *Ta*, *Th*) la classification nous paraît encore plus ou moins „douteuse. Dans le système naturel à masses atomiques croissantes, on „peut distinguer 7 séries d'éléments paramagnétiques consécutifs, qui „les comprennent tous, le signe de l'élément ouvrant chaque série étant „seul encore incertain; les séries d'ordre pair sont moins prononcées au „point de vue paramagnétique que celles à numéro impair":

1. Oxygène
3. Métaux du groupe du fer
5. Métaux terreux rares
7. Groupe de l'urane.

Or, les combinaisons qui présentent une absorption sélective particulièrement forte [3]) appartiennent précisément à ces séries paramagnétiques; cette circonstance est tellement frappante qu'il n'est pas bien possible de la considérer comme fortuite.

Nous avons évidemment dû faire un choix dans le matériel expérimental excessivement riche que ces considérations nous offraient. Nous avons p. ex. étudié quelques pierres précieuses colorées, — que l'on doit considérer comme des solutions solides diluées —; beaucoup de substances cristallisées, quelques préparations microcristallines; mais aussi des produits de fusion amorphe et des solutions solides vitreuses dans un substrat amorphe, en particulier du borax et du verre. La structure cristalline donne lieu à des complications, qui rendent les phénomènes difficiles à étudier, bien qu' elles soient par elles-mêmes fort intéressantes. Nous avons réuni ainsi un grand nombre de données expérimentales, qui fourniront peut être à plus d'un point de vue

[1]) H. du Bois, *Rapp. Congr. d. Phys.*, 2, 487, Paris 1900.
[2]) Constaté récemment par P. Tänzler, *Ann. d. Phys.*, 24, 931, 1907.
[3]) Voir H. Kayser, Handb. d. Spektroskopie, 3, Leipzig 1905.

de nouvelles bases aux théories moléculaires des corps solides et liquides, ainsi qu' à l'hypothèse des électrons.

A l'aide de l'appareil cryomagnétique dont nous disposions, nous pouvions soumettre les substances, placées dans l'air liquide, à un champ magnétique intense, longitudinal ou transversal, de l'ordre de 40 kilogauss; il s'agissait notamment d'établir l'influence *simultanée* de ces deux facteurs, la température et l'aimantation. Nous avons reconnu bientôt que l'emploi de champs aussi intenses est absolument nécessaire pour obtenir une décomposition suffisante dans les effets ZEEMAN parfois très compliqués et est beaucoup plus avantageux qu'une dispersion excessivement grande.

I. Dispositif expérimental.

3. Pour observer et mesurer les spectres d'absorption, nous avons fait usage, en dehors d'un spectroscope à main, suivant les circonstances:

1°. d'un spectromètre de RAPS [1]) muni d'un prisme en flint lourd S 164, présentant une dispersion C à F de 7,°5 environ.

2°. d'un appareil spectral autocollimateur [2]) de forte intensité lumineuse, construit par la maison C. ZEISS; la dispersion de C à F est d'environ 25°.

3°. du réseau concave donné par ROWLAND à l'Université de Berlin et que M. RUBENS eut l'obligeance de mettre à notre disposition. Il a un rayon d'environ 4 m.; le nombre de traits est de 5684 par cm., le pouvoir résolvant théorique d'environ 100 000 dans le spectre du premier ordre. L'installation était celle, bien connue, en triangle rectangle, à hypothénuse constante et mobile. Le spectre fut observé à l'aide d'une loupe et d'une échelle de verre particulière, dont les divisions étaient larges de 0.225 mm., correspondant à 0,1 $\mu\mu$ (1 u. Å) dans le spectre du 1er ordre; c'est généralement ce spectre qui fut observé; ce n'est que de temps en temps que l'on s'adressa au spectre du 2d ordre, parce que certains effets y pouvaient parfois être mieux estimés qualitativement; pour les mesures le premier ordre était le plus souvent à préférer. Puisque dans ces expériences nous avions affaire à des raies qui n'étaient pas très fines, la dispersion donnée par la réseau était celle

[1]) A. RAPS, *Zeitschr. f. Instrumentenk.*, 7, 269, 1887; H. KAYSER, Handb. d. Spectroskopie, 1, p. 495. Leipzig 1900.

[2]) H. DU BOIS, G. J. ELIAS et F. LÖWE, ces *Archives*, 14, 81, 1908.

qui était le mieux appropriée aux circonstances [1]). L'installation n'était pas faite pour des mesures absolues de longueurs d'onde, mais elle pouvait servir à faire un contrôle relatif des valeurs mesurées à l'aide des appareils à prismes et à les corriger.

Le calibrage de ces appareils d'après les longueurs d'ondes s'effectua au moyen des raies de l'hydrogène, de l'hélium, du potassium et de celles d'une lampe à arc au mercure, entre les limites 434 et 770 $\mu\mu$; l'incertitude de la mesure ne dépassait pas 0,3 $\mu\mu$ dans le rouge et 0,1 $\mu\mu$ dans le violet. Suivant les exigences de l'éclairage, nous nous sommes servi d'une „tige de Nernst", d'une lampe à arc „Lilliput" (2 amp.), d'une lampe à arc ordinaire (environ 30 amp.) ou de la lumière solaire.

A quelques exceptions près nous n'avons pas recouru à des épreuves spectrographiques, parce que dans le rouge, l'orangé et le jaune, — à plus d'un point de vue les régions spectrales les plus convenables —, elles auraient démandé beaucoup plus de temps et nécessité bien plus d'air liquide que l'observation directe; du reste, l'observation directe permettait bien mieux d'identifier les groupes de raies dans le champ et en dehors; pour les spectres compliqués cette identification n'est pas toujours aisée et n'est réalisable qu'en répétant souvent la production et la disparition lente du champ [2]).

4. Nous avons fait usage d'un grand électro-aimant annulaire; les appareils cryomagnétiques pour la production des champs longitudinaux et transversaux étaient les mêmes que ceux qui avaient été employés auparavant [3]). En général les faces antérieures des pièces polaires coniques avaient 6 mm. de diamètre. Dans le cas d'une aimantation longitudinale nous avons fait usage de noyaux fendus [4]) de 3,5 mm. de diamètre; dans la face antérieure la largeur de la fente était de 0,4 à 0,6 mm., et les fentes

[1]) Nous avons fait aussi quelques expériences préliminaires avec un simple spectroscope interférentiel d'après GEHRCKE (*Verh. d. Deutsch. Physik. Ges.*, 9, 529, 1907), que la maison SCHMIDT & HAENSCH eut l'obligeance de mettre à notre disposition.

[2]) On pourrait sans doute le faire à l'aide du cinématographe, mais la peine que cela coûterait dans ces conditions ne serait pas du tout proportionnée à l'utilité.

[3]) H. DU BOIS et A. P. WILLS, *Verh. d. Deutsch. Physik. Ges.*, 1, 169, 1899; F. C. BLAKE, *ibidem*, 9, 295, 1907. Les appareils correspondants seront décrits d'une façon plus détaillée à propos d'un perfectionnement dans la construction de l'électro-aimant semi-annulaire.

[4]) H. DU BOIS, *Zeitschr. f. Instrumententr.*, 19, 360, 1899.

s'élargissaient en coin conformément à l'allure du faisceau de rayons, resserré dans le champ magnétique. La préparation se trouvait dans un cadre en cuivre, fixé entre les faces antérieures des pièces polaires, et qui était entièrement plongé dans de l'air liquide, de sorte que sa température pouvait à peine être plus élevée; dans la plupart des cas une erreur d'une dizaine de degrés est sans importance. Le plus souvent les préparations supportaient bien le refroidissement et l'échauffement, cependant il est recommandable de rendre les changements de température aussi graduels que possible, afin d'éviter des tensions qui auraient pu produire des cassures dans les préparations. Des faisceaux cristallins minces, de l'ordre d'un demi millimètre, donnaient bien souvent des raies d'absorption tout à fait noires, surtout pour les combinaisons du néodyme; dans de pareils cas les pièces polaires pouvaient être rapprochées de très près les unes des autres, comme c'était en général possible du reste dans le cas d'une aimantation transversale, et nous opérions ainsi dans des champs de 42 kilogauss. Il y a il est vrai des substances qui exigent des épaisseurs absorbantes allant jusqu'à 7 mm.; pour obtenir une image spectrale bien interprétable, il s'agit de bien choisir l'intensité du champ, et ce choix dépend en partie de la température.

Les intensités des champs furent déterminées à l'aide de spirales de bismuth; les défauts d'homogénéité des champs sont certainement plus faibles pour des fentes minces que pour les ouvertures rondes ordinaires; l'augmentation de la valeur d'aimantation — à saturation — des pièces polaires pour un refroidissement à —190° est probablement faible; il serait certainement à désirer que ces deux points fussent examinés de plus près. Dans tous les cas nous avons admis que la précision de nos mesures de champs est du même ordre que celle de nos lectures spectrales, et nous avons cru que dans la découverte du présent domaine d'expérimentation nous pouvions nous contenter de la précision obtenue.

5. Les rayons avaient évidemment une direction horizontale comme le champ; voici d'ailleurs quelle était leur marche: une lentille d'éclairage concentrait les rayons de la source de lumière sur une première fente; le resserrement, dont nous venons de parler, du faisceau entre le pôles se trouvait entre deux autres lentilles convexes; venaient ensuite: 1°. ou bien une double-plaque quart d'onde d'après Cornu et W. König [1]), à ligne de séparation horizontale; vu la différence astigma-

[1]) A. Cornu, *Comptes rendus*, 125, 555, 1897; W. König, *Wied. Ann.*, 62, 212, 1897. Nous avons reconnu qu'il était recommandable de ne pas placer

tique considérable dans la reproduction optique des lignes horizontales et verticales par un réseau concave, cette plaque fut placée dans le voisinage du foyer d'une quatrième lentille, afin de pouvoir corriger cet astigmatisme, pour diverses régions du spectre, par de petits déplacements; la ligne de séparation put être observée ainsi avec une netteté suffisante, ce que KÖNIG n'était pas parvenu à obtenir.

2°. Ou bien une plaque demi-onde à limite nette au milieu du champ, qui tourne le plan de polarisation de 90°. Dans les deux cas il venait ensuite un nicol et puis la fente principale; la divergence fut réglée de telle façon, que le surface totale du réseau était tout juste éclairée, de sorte que la pouvoir résolvant théorique intervenait tout entier. Avec la lumière solaire et une largeur de la fente principale de 0,05 mm., il y avait suffisamment de lumière, même dans le violet; malheureusement, il arrivait fréquemment que les raies de Fraunhofer troublaient le phénomène, au point que nous étions obligés d'employer une lampe à arc, dont l'intensité était 5 à 10 fois plus faible.

On sait que ce n'est que dans le premier cas que l'on observe dans le spectre un „doublet normal" (l'aimantation étant longitudinale, dans la direction des rayons lumineux) comme une ligne brisée, p.ex. comme ceci ▀▄; tandis que par rotation du nicol de 90° autour de la direction des rayons, ou de la plaque double quart d'onde de 180° autour de son diamètre *vertical*, on obtient ▄▀; cette inversion de la brisure peut aussi s'obtenir, il est vrai, par une commutation du champ, mais pour un fort électro-aimant cette commutation ne peut se faire que d'une façon toute graduelle. Il était superflu d'introduire un analyseur elliptique.

Par contre, dans le deuxième cas, un „triplet normal" (l'aimantation étant transversale, perpendiculaire à la direction des rayons) donne l'image ▀▄▀, qui se transforme en ▄▀▄ par rotation du nicol de 90° ou de la plaque demi-onde de 180° autour de sa ligne de séparation *horizontale*; la direction du champ est ici sans influence.

Dans des recherches sur la fluorescence, les rayons excitateurs latéraux doivent arriver jusqu'au bord de la surface de sortie, sans quoi il y aurait de la lumière de fluorescence qui serait absorbée. Un inconvé-

---

ce dispositif près de la loupe oculaire, à cause de la polarisation du réseau, qui, dans notre cas aussi, était fort sensible. Voir O. J. LODGE, *the Electrician*, 38, 569, 1897; P. ZEEMAN, ces *Archives*, (2), 13, 264, 1908.

nient grave résidait dans la congélation du milieu interposé; grâce à divers petits artifices nous sommes parvenus à vaincre la plupart du temps cette difficulté, du moins pendant la saison sèche, durant laquelle nous avons fait la plupart de nos expériences; l'été humide ne convient pas pour les travaux à l'air liquide et est défavorable aussi à cause de l'hygroscopicité des préparations. Une autre difficulté provenait du paramagnétisme de l'air liquide, qui tend à pénétrer à travers les plus petites crevasses pour se rendre aux endroits où le champ est le plus intense, situés sur le chemin des rayons lumineux; à ce point de vue l'azote liquide serait probablement préférable.

II. Résultats généraux.

6. Avant de passer à la description des résultats, en partie fort compliqués, obtenus avec les diverses préparations, il est avantageux de donner un aperçu des principaux phénomènes que nous avons observés.

Pour ce qui regarde d'abord l'influence de la température, celle-ci est excessivement variable. Elle diffère d'une substance à une autre, aussi bien au point de vue qualitatif que quantitatif, et est même toute différente pour les diverses régions d'absorption ou les diverses bandes d'une même substance. En général l'influence de la température est plus apparente pour les substances amorphes que pour les cristaux; il y a néanmoins des exceptions.

Afin de mettre un peu d'ordre dans la multitude des phénomènes, nous avons choisi quelques types dans les effets d'un *refroidissement* sur les bandes d'absorption, savoir:

α) augmentation de netteté — α') diminution de netteté
β) renforcement — β') affaiblissement
γ) apparition — γ') disparition
δ) rétrécissement. — δ') élargissement
ε) déplacement (le plus souvent vers le violet).

Ajoutons encore ceci: dans les cas α) et α') les bords sont mieux ou moins bien définis; dans les cas β) et β') la bande toute entière devient plus apparente ou s'efface. Les phénomènes γ) et γ') sont à considérer d'une façon relative, parce que l'invisibilité de la bande avant ou après le refroidissement n'est peut-être qu'apparente et pourrait résulter d'une

trop grande faiblesse ou d'un manque absolu de netteté. Le type δ) est le plus fréquent; bien souvent des régions d'absorption assez larges se résolvent en bandes étroites, ainsi qu'on l'a déjà souvent observé; nous avons pourtant constaté aussi le cas contraire δ'). D'ailleurs, les cas α), β), γ) et δ) sont plus fréquents que les types inverses α'), β'), γ'), δ'). A propos de ε) nous avons à remarquer qu'il s'est présenté aussi des déplacements vers le rouge.

D'après JEAN BECQUEREL, il y aurait une loi bien simple régissant les changements de largeur des bandes de quelques-uns des cristaux qu'il a examinés; la largeur, définie d'une façon particulière, serait proportionnelle à la racine carrée de la température absolue [1]). Vu la multiplicité des phénomènes dont il vient d'être question, il n'est pas bien possible qu'une pareille loi soit générale. Mais même pour le type le plus simple δ) le degré de la contraction est quantitativement tout a fait différent; ainsi par exemple pour le rubis il est plus fort, pour la bastnaesite et la hussakite (voir plus loin) elle est bien plus faible que ne le voudrait la précédente relation. Il se peut qu'entre les deux il y ait quelques cas où elle est sensiblement vérifiée, mais on ne peut pas lui accorder une généralité plus grande. Il semble aussi arriver qu'à une certaine température la variation change de signe, de sorte qu'elle atteint un maximum. Dans plus d'un cas il nous semblait que les changements restaient limités à un domaine de températures peu étendu, de sorte qu'on était tenté de songer à un intervalle de transformation. Mais des séries de mesures étendues, relatives à plusieurs températures intermédiaires, peuvent seules fournir la certitude à ce sujet. Pour les substances solides bien définies, nous pensons qu'il est difficile d'admettre des modifications chimiques produites par le froid. Il nous semble aussi que des transformations allotropiques, par perte où prise d'eau de cristallisation, sont peu probables aux basses températures.

7. Les divers effets de l'aimantation, pour autant qu'ils existent, présentent une plus grande variété encore. Ici encore nous commençons par distinguer, d'une façon assez arbitraire, 16 *types principaux*, savoir:

a) diminution de netteté
b) affaiblissement
c) disparition

a') augmentation de netteté
b') renforcement
c') apparition

[1]) J. BECQUEREL, *Physik. Zeitschr.*, 8, 942, 1907. Voir aussi K. KILCHLING et J. KOENIGSBERGER, *Verh. d. Deutsch. Physik. Ges.*, 10, 537, 1908.

d) élargissement *d'*) rétrécissement.

e) éclaircissement au centre *e'*) formation d'un noyau sombre

f) déplacement (surtout vers le violet)

g) expulsion de composantes vers le rouge ou le violet

h) formation d'un doublet; le plus souvent asymétrique au point de vue de l'intensité des composantes, et c'est alors tantôt la composante ayant la plus courte longueur d'onde, tantôt celle ayant la plus grande qui prédomine; il arrive cependant aussi que les doublets sont symétriques. On observe parfois dans le champ un doublet qui semble se former d'emblée.

i) triplet; la plupart du temps asymétrique au point de vue de l'intensité et de la distance des composantes; rarement tout à fait symétrique; résultent aussi de bandes à noyau clair ou obscur.

k) quadruplet; la plupart du temps asymétrique; exceptionnellement symétrique.

l) sextuplet; une seule fois nous en avons observé un qui était asymétrique (§ 52).

Les cas *a*), *b*), *c*), *d*), *e*) sont plus fréquents que leurs correspondants inverses *a'*), *b'*), *c'*), *d'*), *e'*). A *c*) et *c'*) s'applique ce qui a été dit tantôt de γ) et γ'). En comparant les spectres ordinaire et extraordinaire de cristaux on voit parfois que l'aimantation semble faire apparaître dans un des spectres une bande qui était déjà faiblement accusée dans l'autre en dehors du champ. Voici encore quelques *types secondaires* compliqués.

m) écartement des composantes d'un doublet peu net en dehors du champ *m'*) fusion des composantes d'un doublet *n*) disparition de la dégradation à l'un des bords ou aux deux bords des bandes.

C'est parfois l'intensité du champ qui détermine quel est le type qui se présente; ainsi p. ex. un éclaircissement au centre dans un champ peu intense peut être le commencement d'un doublet, qui se décompose ensuite en un quadruplet lorsque le champ est devenu très fort. On observe d'ailleurs toutes espèces de combinaisons des types principaux.

Enfin, dans des régions spectrales compliquées, il se présente de multiples *types accidentels*, difficiles à débrouiller, qui dépendent tout à fait de l'intensité existant à ce moment. C'est ainsi que les composantes séparées de bandes voisines peuvent empiéter les unes sur les autres, se confondre exactement et former en apparence une bande plus forte; ce

qui fait que deux doublets voisins peuvent donner l'illusion d'un triplet (p. ex. nitrate de néodyme, rouge, § 32). C'est ainsi qu'une bande peut se déplacer dans le champ et être remplacée, à l'endroit qu'elle occupait en dehors du champ, par la composante séparée d'une autre bande; et il y a bien d'autres cas semblabes.

8. Tandis que pour les substances amorphes il suffit de faire une distinction entre l'aimantation longitudinale et l'aimantation transversale, pour les cristaux qui n'appartiennent pas au système régulier le nombre des différentes configurations imaginables augmente considérablement; on en a notamment:

	Cristaux réguliers	Cristaux uniaxes	Cristaux biaxes
Aimantation longitudinale	1	2	4
„ transversale	1	3	6
En tout	2	5	10

Les vecteurs qui interviennent dans cette étude sont: la direction du champ $\mathfrak{H}$, la direction des rayons lumineux $\mathfrak{L}$, et, dans le cas le plus général, les trois directions principales $\mathfrak{X}$, $\mathfrak{Y}$, $\mathfrak{Z}$ de l'ellipsoïde des indices, et éventuellement encore $\mathfrak{O}$, la direction de l'axe optique; les nombres précédents résultent des combinaisons possibles de ces vecteurs. Si l'on considère encore la situation du plan de polarisation, le nombre des cas particuliers est presque doublé, et il vient encore s'y ajouter le vecteur des vibrations électriques $\mathfrak{E}$. Dans les cristaux la „polarisation normale de Zeeman" est entièrement cachée.

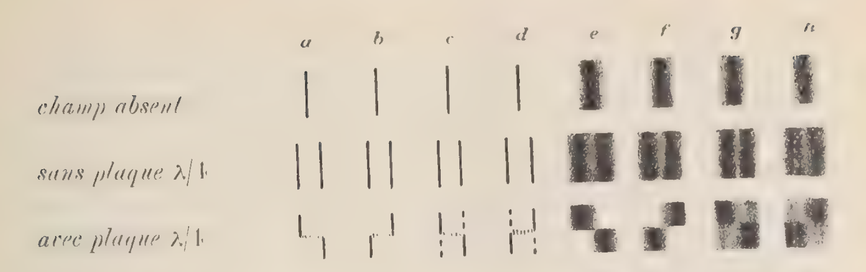
Il aurait été avantageux, pour un examen théorique rationnel des résultats expérimentaux, de commencer par les circonstances les plus simples; malheureusement le choix de corps réguliers est très limité. Voilà pourquoi nous nous sommes efforcés de trouver au moins quelques substances à un axe. On peut dresser pour elles le tableau suivant.

Aimantation longitudinale $\mathfrak{L} \parallel \mathfrak{H}$	Aimantation transversale $\mathfrak{L} \perp \mathfrak{H}$
I. $\mathfrak{D} \parallel \mathfrak{H}$ (et $\parallel \mathfrak{L}$) Polarisation circulaire (positive ou négative)	I. $\mathfrak{D} \parallel \mathfrak{H}$ (et $\perp \mathfrak{L}$) 1. Spectre ordinaire ($\mathfrak{E} \perp \mathfrak{D}$ et $\perp \mathfrak{H}$) 2. Spectre extraordinaire ($\mathfrak{E} \parallel \mathfrak{D}$ et $\parallel \mathfrak{H}$)
II. $\mathfrak{D} \perp \mathfrak{H}$ (et $\perp \mathfrak{L}$) 1. Spectre ordinaire ($\mathfrak{E} \perp \mathfrak{D}$ et $\perp \mathfrak{H}$) 2. Spectre extraordinaire ($\mathfrak{E} \parallel \mathfrak{D}$ et $\perp \mathfrak{H}$)	II. $\mathfrak{D} \perp \mathfrak{H}$ (et $\parallel \mathfrak{L}$) 1. Spectre ordinaire ($\mathfrak{E} \perp \mathfrak{D}$ et $\perp \mathfrak{H}$) 2. Spectre extraordinaire ($\mathfrak{E} \perp \mathfrak{D}$ et $\parallel \mathfrak{H}$)
—	III. $\mathfrak{D} \perp \mathfrak{H}$ (et $\perp \mathfrak{L}$) 1. Spectre ordinaire ($\mathfrak{E} \perp \mathfrak{D}$ et $\parallel \mathfrak{H}$) 2. Spectre extraordinaire ($\mathfrak{E} \parallel \mathfrak{D}$ et $\perp \mathfrak{H}$)

9. Le sens de la polarisation circulaire dans le cas particulier I, ainsi que pour les substances régulières et amorphes, est en rapport direct avec la forme de la brisure que l'on observe à l'aide de la plaque double quart d'onde. Le sens sera dit *positif* (négatif) lorsque la période, — ou la longueur d'onde —, des vibrations circulaires positives par rapport au champ (c à d. de même sens que le courant excitateur) subit une augmentation *positive* (négative). [1])

Du reste, il y a bien des doublets pour lesquels les relations sont moins simples, parce qu'à côté d'une „brisure complète" (figure ci-dessous *a*, *b*, *e*, *f*,) on observe aussi une „brisure incomplète" (*c*, *d*, *g*, *h*).

[1]) D'après cette convention le sens négatif correspond à la façon dont se comportent la plupart des vapeurs, d'après les observations faites jusqu'ici, et, dans le cadre de l'hypothèse des électrons, aux vibrations circulaires des électrons négatifs. Voir aussi les derniers résultats de A. Dufour, *Compt. rend.*, 146, pp. 118, 229 et 810, 1908.



où il y a une brisure secondaire moins apparente à côté de la brisure principale. L'existance simultanée des deux types de brisures prouve déjà que l'imperfection ne provient pas d'une faible dispersion dans la différence de marche des micas quart d'onde.

Pour ce qui regarde l'estimation quantitave des brisures observées, nous donnerons dans la suite le nom de „*brisure*" à la distance horizontale des demi-lignes supérieure et inférieure (fig., *a*, *b*). Mais cette convention doit être élucidée dans le cas où il s'agit de bandes ayant une largeur notable; or, il suffit de jeter les yeux sur la figure schématique (*e*, *f*) pour voir que, si les bandes polarisées circulairement dans le champ ont la même largeur que celles, non-polarisées, en dehors du champ, la brisure de la ligne moyenne est égale à celles des bords de droite ou de gauche, et aussi égale à l'élargissement sans plaque quart d'onde. Inversement, il ne peut pas être satisfait à la première condition, s'il se présente une asymétrie de la brisure des deux bords, comme on l'a souvent observé. Comme les bords paraissent plus ou moins dégradés, la largeur n'est déjà pas déterminée avec certitude en dehors du champ, de sorte que ces mesures ne laissent pas que d'être un peu arbitraires.

10. *Notations*. Dans la suite:

β_0 est la largeur d'une bande en dehors du champ; β_x la largeur dans un champ x; les valeurs du champ sont données en kilogauss (kgs); $d\beta = \beta_x - \beta_0$ est l'élargissement. S'il y a décomposition en un multiplet, β', β'', ... représentent les largeurs des composantes du violet vers le rouge. L'indication „très étroite" signifie que la largeur est de l'ordre de 0,02 $\mu\mu$ ou moindre encore.

δ est le déplacement magnétique, par rapport à la situation en dehors du champ, du milieu de la bande d'absorption, ou du milieu de la composante moyenne s'il s'agit d'un triplet; s'il s'agit de multiplets pairs, c'est le milieu entre les deux composantes entrêmes qu'il faut con-

sidérer. δ est compté positivement vers le rouge, négativement vers le violet; l'indication „très petit" signifie que δ est encore sensible, mais $\leqq 0,02\ \mu\mu$; lorsqu'il n'y avait pas moyen d'établir un déplacement, nous avons indiqué $\delta = 0$.

λ est la longueur d'onde en dehors du champ; pour les multiplets $d\lambda', d\lambda''$, . . . sont les distances des milieux des composantes individuelles, du violet vers la rouge; $d\lambda$ est la somme de ces distances, c. à d. la distance des milieux des composantes extrêmes. Les grandeurs sont toutes exprimées en $\mu\mu$; là où c'est nécessaire, nous avons calculé la valeur de $d\lambda/\lambda^2$ et nous l'avons exprimée en cm^{-1}, comme on le fait le plus souvent.

Il résulte de ce qui vient d'être déjà communiqué que la diversité d'aspect des phénomènes considérés s'écarte considérablement de la simplicité idéale primitive de l'effet Zeeman „normal", dont les vapeurs amorphes s'écartent déjà notablement, comme on sait.

Dans ces conditions, il n'était pas possible de songer à trouver des exemples de toutes les formes du phénomène, et nous devions nous contenter de prendre au hasard quelques cas particuliers, dont on pouvait admettre qu'ils présenteraient quelque chose de caractéristique. Nous devons laisser à l'avenir le soin de mettre dans ces observations un peu plus d'ordre et de régularité.

Nous passons maintenant à la partie spéciale de notre travail, sans prétendre provisoirement, comme nous l'avons dit, avoir épuisé le sujet ou avoir atteint dans les mesures une précision bien grande.

III. Première série paramagnétique.

11. Celle-ci ne comprend que *l'oxygène*; ses bandes d'absorption bien connues, relativement étroites, n'ont joué dans nos déterminations qu'un rôle secondaire; dans l'examen de préparations placées dans l'air liquide, ces bandes troublent evidemment le spectre d'absorption à examiner. Ces bandes de l'oxygène liquide, fortement paramagnétique [1]), étaient cependant encore trop larges et trop dégradées sur les bords pour permettre de constater un effet Zeeman dans les champs les plus intenses. A cette série appartiennent encore l'ozone, avec des bandes assez larges, ainsi que le bioxyde d'azote NO^2; le spectre d'absorption caractéristique de ce dernier gaz offre le phénomène de Righi, que l'on con-

[1]) G. D. Liveing et J. Dewar, *Phil. Mag.*, (5), 34, 205, 1892; 40, 268, 1895.

naît; COTTON ne put pas y observer l'effet ZEEMAN direct [1]); pas plus que lui nous ne sommes parvenus à un résultat décisif. Grâce à l'obligeance de MM. WARBURG et LEITHÄUSER, nous avons pu soumettre à l'examen le spectre de la substance qu'ils ont préparée et qui est probablement du trioxyde d'azote NO^3 [2]); ici encore un effet ZEEMAN sensible nous paraissait peu probable. Si nous faisons donc mention de cette série, c'est plutôt pour être complet, puisqu' il y a déjà beaucoup d'observations qui s'y rapportent. [3]) Nous croyons d'ailleurs bien faire en mentionnant en passant nos propres résultats négatifs.

IV. TROISIÈME SÉRIE PARAMAGNÉTIQUE.

12. Au point de vue magnétique on doit ranger dans le groupe du fer: le *scandium* (?), le *titane*, le *vanadium*, le *chrome*, le *manganèse*, le *fer*, le *cobalt*, le *nickel*, le *cuivre* [4]); ces éléments sont rangés par ordre croissant des poids atomiques. Plusieurs chimistes ne classent plus le scandium parmi les métaux terreux rares, dont il s'écarte déjà par son poids atomique beaucoup plus faible (44). Son paramagnétisme est douteux; il fournit d'ailleurs des composés „blancs". Du nombre relativement grand de sels colorés, dans lesquels le vanadium et le titane sont trivalents, nous en avons examiné quelques uns, sans avoir trouvé quelque chose qui fût digne d'être mentionné.

Composés du chrome.

Dans cette série, les propriétés sélectives atteignent leur point culminant au chrome, qui doit déjà son nom aux composés colorés, présentant souvent le dichroïsme ainsi que le changement bien connu de coloration avec la température; nous avons pu examiner quelques uns d'entr'eux avec succès.

Alun de chrome et de potassium $[Cr\,K(SO^4)^2 + 12\,H^2O]$; des cristaux cubiques connus nous avons taillé des plaques de 2 à 3 mm. d'épaisseur. A 18° on voit dans le rouge une bande assez forte 669,8—671,6 $\mu\mu$; à —190° cette bande est devenue notablement plus étroite, 668,6—669,4, et le milieu s'est déplacé, comme on voit, de 1,7 $\mu\mu$ vers le violet; il y a une deuxième raie assez forte à 670,2; puis, entre 619 et 716 $\mu\mu$ il y a environ une vingtaine de bandes et raies plus ou moins fortes.

[1]) A. COTTON, Phénom. de ZEEMAN, *Scientia*, 5, 99, Paris 1899.
[2]) E. WARBURG et G. LEITHÄUSER, *Ann. d. Phys.*, 23, 209, 1907.
[3]) H. KAYSER, Handb. d. Spektroskopie, 3, 336—365, Leipzig 1905.
[4]) O. LIEBKNECHT et A. P. WILLS, *Ann. d. Phys.*, 1, 186. 1900.

Dans un champ longitudinal de 34 kgs les deux raies principales paraissaient brisées; la brisure était d'environ 0,10 $\mu\mu$ dans un sens positif. La bande 668,6 –669,4 est accompagnée du côté du rouge d'un satellite fin et étroit et de deux satellites pareils du côté du violet; ces satellites étaient surtout apparents dans une plaque d'alun de 4,5 mm. d'épaisseur, traversée par la lumière solaire; dans le champ magnétique le satellite côté rouge disparaissait, tandis que les deux autres participaient dans la même mesure à la brisure, tout en devenant plus diffus.

Une solution aqueuse diluée, colorée en vert, présentait à 18° une faible bande 662,7—672,3; une bande plus faible se trouvait à 687,5—727,5, plus large donc et bien moins nette que pour le cristal solide.

13. Nous avons étudié ensuite quelques sels doubles organiques de chrome et de potassium, dont les spectres d'absorption à la température ordinaire ont été décrits en détail par LAPRAIK [1]).

Oxalate de chrome et de potassium $[Cr^2 K^6 (C^2O^4)^6 + 6 H^2O]$; nommé „oxalate bleu" pour le distinguer du suivant; petits cristaux monocliniques fortement dichroïques (rouge—bleu), qui furent fixés sur un verre porte-objet et usés jusqu'à une épaisseur de 0,5 mm. à peu près.

Plan de polarisation // longues arêtes: à 18° forte bande 698,0—703,2; à —190° cette bande était à 696,5—701,2.

Plan de polarisation ⊥ longues arêtes: à 18° forte bande 697,5—703,3, à —190° cette bande était à 696,5—703,8.

Une solution aqueuse offrait à 18° une forte bande à 693,0—702,0, dont le maximum était à 695,3—699,0: puis une très faible bande à 708,4—711,0.

Une solution dans la glycérine présentait cette forte bande, à 18°, à 694,6—699,0. A une température supérieure à celle de l'air liquide (grossièrement évaluée à —130°): faible bande 659,7—665,4 (probablement complexe), faible bande 669,4—671,6, bande plus forte 675,2—677,2; limite de pénombre à 682,0. Très forte bande 694,7—697,6, ombre jusqu'à 700,3; commencement du domaine d'absorption à 706,0. Vu leur largeur, ces bandes ne sauraient convenir à une observation du phénomène de ZEEMAN. Ce sel oxalique ne doit pas être confondu avec ce qu'on appelle le composé „rouge":

[1]) E. WIEDEMANN, *Wied. Ann.*, 5, 515, 1878; W. LAPRAIK, *Journ. f. prakt. Chemie*, (2), 47, 307, 1893; G. B. RIZZO, *Nuov. Cim.*, (3), 35, 132, 1894.

Oxalate de chrome et de potassium [$Cr^2 K^2 (C^2 O^4)^4 + x H^2 O$; divers chimistes posent $x = 8, 10, 12$]; ce sel fut préparé par CROFT en 1842 et son spectre d'absorption fut étudié par BREWSTER [1]). Cristaux probablement monocliniques fortement dichroïques (rouge de vin — gris bleuâtre). A —190° le spectromètre fait voir dans le rouge une quantité de fines bandes et de raies, dont les plus apparentes sont une bande assez forte 680,0 et une forte bande 692,5 entre les bandes rouges du rubis $R_2 = 691.8$ et $R_1 = 693,2$ (voir plus loin § 16).

Une petite plaque épaisse de 1,5 mm. dut être examinée à la lumière du soleil, à cause de la forte absorption; l'orientation cristallographique ne put malheureusement pas être déterminée. A —190° la bande 692,5 avait, à la lumière naturelle, une largeur de 0,14 $\mu\mu$ dans un champ nul; dans un champ longitudinal de 36,5 kgs l'élargissement était d'environ 0,05 $\mu\mu$.

14. *Malonate de chrome et de potassium* [$Cr^2 K^6 (C^3 H^2 O^4)^6 + 6 H^2 O$] est évidemment l'homologue de l'oxalate „bleu". Ce sel ne put être obtenu que comme un magma de cristaux enchevêtrés, foncés, orientés irrégulièrement; dichroïque (vert d'herbe — bleu de ciel). Au spectromètre on voit e. a. dans le rouge, à —190°, une forte bande, dont le milieu coïncide sensiblement avec la bande rouge du rubis $R_1 = 693,2$, ainsi qu'une bande 698,3 plus large, assez faible. Une préparation de 0,15 mm. d'épaisseur seulement offrait en lumière naturelle la bande 693,3, avec une largeur de 0,8 $\mu\mu$ en dehors d'un champ magnétique; par rapport à la bande correspondante de l'oxalate elle paraît d'ailleurs déplacée de 0,8 $\mu\mu$ vers le rouge. Dans un champ de 40 kgs la bande était décidément moins nette et disparaissait presque. Nous n'avons pas pu examiner jusqu'ici un malonate homologue de l'oxalate „rouge"; pour celui-là le phénomène serait probablement encore plus net.

Borax au chrome, préparé en faisant fondre ensemble du borax anhydre et 5 à 15 % de fluorure de chrome, à la façon des perles de borax employées dans l'analyse chimique; taillé, poli et verni pour pouvoir le conserver à l'air; petites plaques amorphes couleur émeraude, épaisses d'environ 3 mm. A 18° faible bande 673,1—681,0; bande peu nette et peu distincte 691,7—739,0. A —190° faible bande 672,4—680,5; bande peu nette 692,3—747,6.

Emeraude naturelle [$Be^3 Al^2 (Si\, O^3)^6$]; hexagonale, colorée par quel-

---

[1]) A. ROSENHEIM, *Zeitschr. f. anorg. Chem.*, 11, 196, 1896; 28, 337, 1901.

ques millièmes de $Cr^2 O^3$; nettement dichroïque (vert d'herbe — vert de mer). Echantillon sans valeur, vert clair, taillé en plaque de 6 mm. d'épaisseur.

Dans le spectre *ordinaire* à 18° une bande assez forte 679,5—680,9, une bande un peu plus forte 682,5—685,3; à —190° une forte bande 678,6—679,9 et une plus forte encore 681,8—683,4.

Dans le spectre *extraordinaire* les bandes étaient beaucoup plus pâles, mais elles étaient aux mêmes endroits, et l'ordre de leurs largeurs était renversé.

Nous avons examiné aussi *l'ouvarowite*, un silicate de chrome, d'aluminium et de calcium, couleur émeraude, appartenant au groupe du grenat cubique; mais nous n'avons rien trouvé d'intéressant.

Rubis.

15. On sait que le rubis doit être considéré comme une solution solide diluée de $Cr^2 O^3$ dans $Al^2 O^3$; il cristallise dans des formes rhomboédriques et est nettement dichroïque. L'éclatante coloration rouge pourpre apparaît dans le sens de l'axe optique et doit être mise en partie sur le compte de la fluorescence; la lumière extraordinaire, par contre, est d'un rouge de brique mat. En 1866 GAUDIN prépara déja un rubis opaque par voie synthétique; DUBOIN a dissous jusqu'à 15% d'oxyde de chrome dans l'alumine et conclut que l'intensité de la couleur ne pouvait servir à déterminer la teneur en chrome. En fondant ensemble de l'alumine et 2,5 % $Cr^2 O^3$, VERNEUIL obtint des masses de rubis transparentes allant jusqu'à 3g. [1]) M. M. A. WOLFF-DE BEER, directeur de l'Amsterdamer Diamantschleiferei à Berlin, eût l'obligeance de mettre à notre disposition diverses pierres naturelles et artificielles. Les dernières viennent de Paris et se trouvent dans le commerce, comme produit de fusion grossier, sous forme de petites poires; si l'on en brise la queue, elles éclatent en plusieurs fragments dont l'orientation cristallographique est assez régulière, ainsi qu'on peut le constater facilement à l'aide de la loupe dichroscopique.

La pierre précieuse absorbe de la lumière verte et jaune. JEAN BECQUEREL [2]) remarque en passant qu'un groupe de bandes situé entre

[1]) A. GAUDIN, *Ann. d. Pharm.*, 23, 234, 1866; M. DUBOIN, *Compt. rend.*, 134, 840, 1902; A. VERNEUIL, *ibid.*, 135, 791, 1902. Voir aussi A. ROHLAND & R. ABEGG, Handb. d. anorg. Chem., 3, I, 77, Leipzig 1906.

[2]) J. BECQUEREL, *Physik. Zeitschr.*, 8, 932, 1907.

657 et 676 disparaît dans l'air liquide, tandis que la bande 697 devient plus fine et celle à 705 plus large et plus forte qu'à la température ordinaire; cela ne s'accorde pas exactement avec ce que nous avons constaté.

Que l'éclat particulier de la pierre précieuse résulte en partie d'une fluorescence, c'est ce que E. Becquerel, Crookes. Lecoq de Boisbaudran et d'autres encore avaient déjà reconnu. Il n'y a pas fort longtemps que G. C. Schmidt [1]) a établi que l'oxyde d'aluminium pur n'est pas fluorescent, mais que la moindre trace d'oxyde de chrome en solution solide produit une forte fluorescence rouge, qui est déjà sensible pour une teneur de 1 : 10 000; les rayons excitateurs étaient des rayons cathodiques ou canaux.

Tout récemment les spectres du rubis ont été étudiés par Miethe [2]); outre les regions diffuses d'absorption dans le vert jaunâtre et le jaune, il indiqua quatre bandes étroites dans le bleu et quatre dans le rouge; ces bandes correspondent en réalité à celles que nous avons observées; ce sont surtout les deux bandes situées le plus vers le rouge qui sont nettes et foncées. Dans le spectre de la fluorescence. on voit exactement au même endroit deux bandes d'un rouge intense; comme rayons excitateurs on peut employer des rayons cathodiques ou de la lumière ultraviolette entre 380 et 390 $\mu\mu$. Du laitier de thermite coloré par le chrome et des masses d'argile fondues dans le dard d'un chalumeau à gaz oxyhydrique, ou dans le four électrique, avec addition de chrome, se comportèrent comme le rubis naturel.

16. Nous n'avons pas non plus cru devoir admettre une différence entre les pierres naturelles et les pierres artificielles, de sorte que ce sont ces dernières qui nous ont servi dans nos expériences définitives. Dans le laboratoire nous avons taillé et poli à l'aide de carborundum deux parallélipipèdes de $7 \times 7 \times 3$ et $4 \times 1{,}5 \times 1{,}5$ mm; pour le premier l'axe était parallèle à la plus longue arête, pour l'autre à la plus courte; pour une épaisseur de 1,5 mm. on obtient déjà une absorption suffisante dans le spectre d'un réseau, surtout aux basses températures.

Nous allons décrire d'abord le spectre d'absorption principal ordinaire

[1]) G. C. Schmidt, *Ann. d. Phys.*, 13, 625, 1904; on y trouve la bibliographie antérieure.

[2]) A. Miethe, *Verh. d. Deutsch. Physik. Ges.*, 9, 715, 1907.

et extraordinaire, lorsque le champ est absent, tel qu'il fut observé à 18° et à —190° à l'aide du spectromètre, sous une épaisseur de 3 mm., perpendiculairement à l'axe optique. Ainsi qu'il est dit au § 3, l'incertitude de la mesure absolue des longueurs d'onde peut atteindre 0,1 à 0,3 $\mu\mu$; pour les petites largeurs, distances, déplacements et autres petites grandeurs relatives c'est le spectre de réseau qui donne les mesures exactes. Nous avons examiné dans le champ magnétique les deux paires de bandes dans le bleu et dans le rouge; nous distinguerons ces bandes par les symboles B_2, B_1 et R_2, R_1.

	Température ordinaire 18°	Air liquide —190°
	Spectre d'absorption principal ordinaire.	
	447,0 trace d'une bande	446,5 trace d'une bande
Bleu	467,7—469,1 bande assez faible	467,5—468,4 bande assez forte
B_2	474,9—475,7 bande assez forte	474,6 forte raie
B_1	476,5—477,1 faible bande	476,3 raie un peu plus faible
Vert		502,8—584,4 forte absorption, ombre
Jaune	514,0—599,5 région d'absorption	588,1—591,2 forte bande 596,0—597,4 forte bande
	657,5—660,0 bande assez faible	657,5 et 658,6 faible raie double
Rouge	666,6—670,1 faible bande	666,7—668,9 bande, peut-être raie double
R_2	692,4—692,6 forte bande	691,8 forte raie
R_1	693,8—694,1 très forte bande	693,2 très forte raie

	Température ordinaire 18°	Air liquide —190°
	Spectre d'absorption principal extraordinaire.	
	468,0—469,2 assez forte bande	467,8—468,7 assez forte bande
Bleu B_2	474,9—475,8 très faible bande	474,6 assez forte raie
B_1	476,3—477,1 bande assez forte	476,3 forte raie
Vert		518,1—550,0 absorption assez notable, ombre
	529,2—574,3 faible absorpt.	586,0—590,0 faible bande
Jaune		595,1—597,8 faible bande
	658,6—660,5 faible bande	658,0—659,8 bande assez faible
	692,5 assez forte raie	
Rouge R_2	694,1 faible raie	691,8 raie assez faible
R_1		693,2 faible raie

Dans le spectre principal de la fluorescence ordinaire ou extraordinaire, produit par la lumière de l'arc électrique ou du soleil, lancée dans une direction perpendiculaire à la direction d'observation, R_1 et R_2 se présentent exactement au même endroit et avec les mêmes caractères que ci-dessus. Dans le spectre ordinaire la clarté totale devient beaucoup plus grande par refroidissement à —190°.

17. *Aimantation longitudinale.* On doit distinguer deux cas, suivant que l'axe optique est // ou $\perp$ à la direction du champ (et des rayons).

I. *Axe optique // direction du champ (et // direction des rayons)* :

A. Paire de bandes dans le bleu à —190°. Les milieux des bandes d'absorption se déplacent par refroidissement vers le violet de 0,7 $\mu\mu$ pour B_2 et de 0,55 $\mu\mu$ pour B_1 ; leur écartement, mesuré dans le spectre de réseau, était de 0,63 $\mu\mu$ à —190°. Dans un champ de 36 kgs on

constatait une brisure de 0,055 $\mu\mu$ pour B_2 et 0,04 $\mu\mu$ pour B_1, notamment dans le sens positif; il semblait exister une asymétrie de la brisure des deux côtés, par rapport à la situation de la bande en dehors du champ, mais elle ne peut être mesurée avec une certitude suffisante. Dès que la température de l'air liquide est notablement dépassée, il n'est plus possible de déterminer les bandes bleues dans le spectre de réseau.

18. *B. Paire de bandes dans le rouge à* $-190°$. $R_2 = 691{,}7$ et $R_1 = 693{,}1$: la distance des bandes, ressemblant à des raies, mesurée dans le spectre de réseau, est de 1,38 $\mu\mu$.

Bande d'absorption R_1: largeur sans champ 0,065 $\mu\mu$. Dans un champ de 23 kgs on commence a voir un *triplet*, qui n'est pas encore bien séparé pour 18 kgs; la raie de grande longueur d'onde n'est pas nettement séparée de la raie moyenne, mais forme avec elle une forte bande, large de 0,10 $\mu\mu$; la raie de courte longueur d'onde est nettement séparée de le raie moyenne à une distance de 0,09 $\mu\mu$. A 26,5 kgs le triplet se sépare davantage et la distance devient 0,11 $\mu\mu$. A 36 kgs la raie de grande longueur d'onde est intense, la moyenne encore plus intense peut être, mais la séparation n'est pas encore tout à fait accomplie; la distance est de 0,165 $\mu\mu$; la raie de courte longueur d'onde est faible, et écartée de 0,14 $\mu\mu$ de la raie moyenne.

Bande d'absorption R_2: largeur sans champ 0,055 $\mu\mu$. Pour 23 kgs c'est un triplet; la raie de grande longueur d'onde n'est pas bien séparée de celle du milieu, et forme avec elle une forte bande de 0,075 $\mu\mu$ de largeur; celle de petite longueur d'onde est écartée de celle du milieu d'une distance de 0,07 $\mu\mu$. A 26,5 kgs la séparation s'accentue; les distances sont devenues 0,08 et 0,09 $\mu\mu$. A 36 kgs la raie à grande longueur d'onde est assez forte et quelque peu rattachée encore à la raie centrale; la distance est de 0,115 $\mu\mu$; la raie à courte longueur d'onde est faible, et plus nettement séparée à une distance de 0,15 $\mu\mu$.

Dans tous ces cas les composantes latérales étaient pour ainsi dire tout à fait polarisées circulairement dans le sens positif; comme la raie du milieu ne disparaissait pour aucune des deux positions de la plaque quart d'onde, elle ne pouvait pas être polarisée circulairement; et vu la symétrie axiale du champ une polarisation linéaire était exclue. Ce phénomène remarquable provient sans doute d'une séparation imparfaite des composantes très voisines d'un quadruplet. Nous n'avons pas pu constater de déplacement magnétique de la raie centrale par rapport

à sa situation en l'absence de champ; dans tous les cas elle ne dépassait pas 1 à 2 centièmes de $\mu\mu$. Le tableau suivant contient les données pour des champs de 26.5 et 36 kgs; à 23 kgs la séparation est trop peu nette pour se prêter à des mesures certaines.

$\mathfrak{H}$ (kgs)	Bande d'absorption R_2					
	λ ($\mu\mu$)	$d\lambda'$	$d\lambda''$ ($\mu\mu$)	$d\lambda$	$d\lambda/\lambda^2$ (cm^{-1})	$\frac{10\, d\lambda}{\mathfrak{H}}$
26,5	691,7	0,09	+ 0,08	= 0,17	3,6	0,064
36	„	0,15	+ 0,115	= 0,265	5,5	0,075

$\mathfrak{H}$ (kgs)	Bande d'absorption R_1					
	λ ($\mu\mu$)	$d\lambda'$	$d\lambda''$ ($\mu\mu$)	$d\lambda$	$d\lambda/\lambda^2$ (cm^{-1})	$\frac{10\, d\lambda}{\mathfrak{H}}$
26,5	693,1	0,11	+ 0,11	= 0,22	4,6	0,083
36	„	0,14	+ 0,165	= 0,305	6,3	0,085

Les quotients 10 $d\lambda/\mathfrak{H}$ donnent évidemment la séparation totale pour un champ de 10 kgs; comme les écarts ne sont pas très considérables, il n'y a pas lieu de douter de la proportionnalité entre la décomposition et l'intensité du champ, du moins en première approximation (voir le tableau du § 21).

19. *C. Bandes de fluorescence à* —190°. Dans un champ longitudinal de 36 kgs, des rayons excitateurs perpendiculaires au champ et à l'axe optique donnèrent ici aussi des triplets, semblables en tous points à ceux qui viennent d'être décrits, sauf au point de vue de l'état de polarisation. Particulièrement pour R_1 la brisure était fort incomplète, dans le sens du § 9; l'intensité de la brisure secondaire était au moins la moitié de celle de la brisure principale, polarisée circulairement dans le sens positif; ainsi qu'il a été dit plus haut pour les bandes d'absorption, une pareille brisure secondaire ne put pas être observée, ou à peine. R_2 se

comporta tout à fait de la même façon; seulement cette bande est plus faible, de sorte que le phénomène est moins nettement accusé.

Remarquons que la différence dans l'état de polarisation est la seule véritable que nous ayons constatée jusqu'ici entre les façons dont se comportent les bandes d'absorption et de fluorescence, dans les quatre cas particuliers que nous avons examinés; à tous les autres points de vue l'identité était parfaite. Il est vrai que toutes circonstances égales d'ailleurs les bandes de fluorescence, ou leurs composantes, semblaient un peu plus larges que celles produites par absorption, mais il se peut que cela ait résulté d'une illusion d'optique, due à une espèce d'irradiation.

20. *D. Bandes d'absorption dans le rouge aux températures élevées.* A —79° les bandes étaient déjà notablement élargies et diffuses, de sorte que la couche de rubis traversée dans la direction de l'axe devait atteindre 7 mm.; dans ces expériences nous ne pouvions appliquer qu'un champ de 18,5 kgs. L'élévation de température de —193° à —79° déplaçait R_1 de 0,62 $\mu\mu$, R_2 de 0,58 $\mu\mu$ vers le rouge, de sorte que l'écart R_1—R_2 devenait 1,42 $\mu\mu$. Dans le champ R_1 offrait une brisure de 0,12 $\mu\mu$ vers le rouge, de 0,065 $\mu\mu$ vers le violet, tandis que R_2 se brisait de 0,04 $\mu\mu$ vers le rouge et 0,07 $\mu\mu$ vers le violet.

Le passage de —193° à + 18° déplaçait R_1 de 0,76 $\mu\mu$, R_2 de 0,69 $\mu\mu$ vers le rouge, de sorte que leur distance était maintenant de 1,45 $\mu\mu$. Dans le champ R_1 donnait une brisure de 0,07 $\mu\mu$ dans les deux sens, et R_2 une brisure de 0,055 $\mu\mu$.

Un nouvel échauffement de + 18° à + 200° déplaçait R_1 et R_2 de 1,0 $\mu\mu$ vers le rouge, de sorte que la distance entre les deux bandes restait la même. A 200° le phénomène était déjà devenu fort peu apparent. Nous avons jugé que dans le champ les deux bandes subissaient une brisure symétrique de 0,05 $\mu\mu$.

Enfin le passage de +18° à +300° environ déplaçait les deux raies de 1,4 $\mu\mu$ vers le rouge sans changer leur distance. A 300° les bandes se dissolvaient complètement et il apparaissait même une ombre entre R_1 et R_2. La grandeur de la brisure semblait à peu près la même qu'à 200°.

Dans le tableau suivant les données précédentes sont réunies; celles relatives à —190°, déja mentionnées au tableau précédent, ont été reduites à 18,5 kgs.

Température	Bande d'absorption R_2			Bande d'absorption R_1		
	$d\lambda'$	$d\lambda''$	$d\lambda$	$d\lambda'$	$d\lambda''$	$d\lambda$
$-190°$ ($\mathfrak{H} = 26{,}5$)	0,09	+0,08	=0,17	0,11	+0,11	=0,22
$-190°$ ($\mathfrak{H} = 18{,}5$)	0,065	+0,055	=0,12	0,075	+0,075	=0,155
-79 »	0,07	+0,04	=0,11	0,065	+0,12	=0,185
$+18$ »	0,055	+0,055	=0,11	0,07	+0,07	=0,14
$+200$ »	0,05	+0,05	=0,10	0,05	+0,05	=0,10
$+300$ »	L'ordre de grandeur est le même.					

Comme les composantes externes sont seules polarisées circulairement, la somme des distances $d\lambda'$ et $d\lambda''$ peut être comparée avec la somme des brisures des deux côtés. L'allure assez compliquée du phénomène nous semble prouver que pour R_1 l'influence de l'aimantation diminue lorsque la température dépasse $-79°$, tandis que pour R_2 la diminution peut provenir d'erreurs d'expérimentation.

21. Passons maintenant au second cas.

II. *Axe optique* ⊥ *direction du champ* (*et* ⊥ *direction des rayons*); on doit faire une distinction entre le spectre ordinaire et le spectre extraordinaire. Le nicol fut seul employé, et non la plaque quart d'onde, puisqu'il ne pouvait y avoir de polarisation circulaire.

1. *Spectre d'absorption ordinaire* (plan de polarisation horizontal).

A. Paire de bandes dans le bleu à $-190°$. La largeur hors du champ était de 0,17 $\mu\mu$ pour B_1 et 0,14 $\mu\mu$ pour B_2; la distance des milieux 1,68 $\mu\mu$; les deux bandes avaient sensiblement même apparence. Dans un champ de 36 kgs la largeur était de 0,26 $\mu\mu$ pour toutes deux; l'élargissement était donc de 0,09 $\mu\mu$ pour B_1 et 0,12 pour B_2.

B. Paire de bandes dans le rouge à $-190°$. $R_2 = 691{,}8$ et $R_1 = 693{,}2$; la largeur hors du champ était de 0,08 $\mu\mu$ pour R_1 et de 0,07 pour R_2; la distance de 1,41 $\mu\mu$ dans le spectre de réseau; il s'agit donc de nouveau de raies d'absorption qui, bien que plus intenses que des raies de FRAUNHOFER, sont cependant à peine plus larges que celles de la vapeur de sodium dense.

Dans un champ faible, de 20 kgs, R_1 s'était élargie et était plus intense au milieu; R_2 s'était transformée en un doublet dont l'écart des composantes était de 0,3 $\mu\mu$; l'intervalle entre les composantes était

un peu plus foncé que le fond du spectre; un renforcement du champ produisait une augmentation de l'écart.

Dans un champ de 23 kgs R_1 se transformait déjà en un *quadruplet*, dont les composantes étaient sensiblement égales et dont les intervalles semblaient augmenter légèrement du côté du rouge. Ces intervalles étaient d'ailleurs tout aussi clairs que le fond du spectre, à l'exception de celui entre les deux composantes du côté du violet, qui paraissait un peu plus sombre; l'écartement des deux composantes extrêmes était de 0,28 $\mu\mu$. R_2 était aussi un quadruplet, mais dont les composantes moyennes étaient beaucoup plus faibles que les extrêmes; la disposition des composantes était d'ailleurs asymétrique, ce qui faisait que, quand la loupe n'était pas bien mise au point, on croyait voir un doublet; l'écartement des composantes extrêmes était de 0,285 $\mu\mu$.

A 30 kgs le phénomène était tout à fait semblable, mais les distances étaient 0,39 $\mu\mu$ pour R_1 et 0,38 pour R_2.

A 36 kgs la séparation avait progressé. Pour R_1 nous avons mesuré, du violet vers le rouge:

$$d\lambda' = 0{,}14, \quad d\lambda'' = 0{,}145, \quad d\lambda''' = 0{,}15, \quad d\lambda = 0{,}435\ \mu\mu,$$
$$\beta' = 0{,}065, \quad \beta'' = 0{,}035, \quad \beta''' = 0{,}025, \quad \beta'''' = 0{,}07\ \mu\mu.$$

La distance des limites extrêmes était 0,50 $\mu\mu$; le milieu entre ces limites s'était déplacé de 0,01 $\mu\mu$ vers le violet par rapport à la situation dans un champ nul.

Pour R_2 nous avons trouvé les valeurs suivantes dans un champ de 36 kgs:

$$d\lambda' = 0{,}085, \quad d\lambda'' = 0{,}20 \quad d\lambda''' = 0{,}15, \quad d\lambda = 0{,}435\ \mu\mu,$$
$$\beta' = 0{,}045, \quad \beta'' \text{ et } \beta''' \quad \text{très étroites}, \quad \beta'''' = 0{,}055\ \mu\mu.$$

La distance des limites extrêmes était 0,47 $\mu\mu$; le déplacement du milieu vers le violet était plus petit que pour R_1 et ne put pas être mesuré avec certitude.

Si nous représentons de nouveau par $d\lambda$ les distances totales entre les milieux des composantes extérieures, nous avons:

$\mathfrak{H}$ (kgs)	Bande d'absorption R_2				Bande d'absorption R_1			
	λ ($\mu\mu$)	$d\lambda$ ($\mu\mu$)	$d\lambda/\lambda^2$ (cm^{-1})	$10\, d\lambda / \mathfrak{H}$	λ ($\mu\mu$)	$d\lambda$ ($\mu\mu$)	$d\lambda/\lambda^2$ (cm^{-1})	$10\, d\lambda / \mathfrak{H}$
23	691,8	0,285	6,0	0,124	693,2	0,28	5,8	0,122
30	„	0,38	7,9	0,126	„	0,39	8,1	0,130
36	„	0,435	9,1	0,121	„	0,435	9,0	0,121

L'accord satisfaisant entre les quotients prouve que la décomposition totale est proportionnelle à l'intensité du champ, du moins en première approximation; il nous paraît peu probable qu'il se présente un écart à cette proportionnalité pour des champs plus faibles.

A la température ordinaire nous avons trouvé, dans un champ d'environ 20 kgs, des élargissements de l'ordre de 0,15 $\mu\mu$, qui ont pu être photographiés au moyen d'une plaque Lumière B, sensibilisée pour le rouge au moyen de bleu d'alizarine et de nigrosine et exposée pendant 20 minutes.

22. Nous avons observé des circonstances à peu près identiques pour les bandes dans le

2. *spectre extraordinaire* (plan de polarisation vertical).

A. Paire de bandes dans le bleu à —190°. La largeur dans un champ nul était 0,10 $\mu\mu$ pour B_1 et 0,15 pour B_2, la distance des milieux étant 1,71 $\mu\mu$; les raies paraissent légèrement déplacées par rapport à leur situation dans le spectre de réseau ordinaire, notamment B_1 de 0,025 $\mu\mu$ vers le rouge et B_2 quelque peu vers le violet; d'ailleurs B_2 était moins net et plus pâle que B_1.

Dans un champ de 36 kgs, les largeurs étaient respectivement 0,18 et 0,22 $\mu\mu$; l'élargissement était donc de 0,08 $\mu\mu$ pour B_1 et 0,07 pour B_2.

B. Paire de bandes dans le rouge à —190°. La largeur dans un champ nul était 0,07 pour R_1 et 0,06 pour R_2; la distance des milieux 1,41 $\mu\mu$; les deux bandes semblent être toutes deux déplacées de 0,02 $\mu\mu$ vers le violet par rapport à leur situation dans le spectre ordinaire: R_1 est plus faible que R_2.

A 36 kgs R_1 devient un quadruplet dont les quatre composantes sont sensiblement de même force et à des distances apparemment égales, mais

trop faibles pour être mesurées; la distance des limites extrêmes est 0,49 $\mu\mu$; le centre paraissait déplacé de 0,02 $\mu\mu$ vers le violet par rapport à la situation en dehors du champ.

R_2 devient aussi un quadruplet; les composantes moyennes paraissaient un peu plus foncées que les extrêmes (le contraire donc de ce que présentait le spectre ordinaire); la détermination des distances restait incertaine; la distance des limites extrêmes était environ 0,4 $\mu\mu$.

3. *Bandes de fluorescence à* —190°. Des rayons excitateurs perpendiculaires à la direction du champ, donc parallèles à l'axe optique, produisaient des bandes qui, dans un champ longitudinal de 36 kgs, se décomposaient aussi en quadruplets; ces quadruplets avaient, dans les spectres ordinaire et extraordinaire, à tous les points de vue les mêmes apparences que les bandes d'absorption. L'échauffement du rubis après l'évaporation de l'air liquide avait sur le phénomène de la fluorescence une influence qualitative qui de nouveau était tout à fait analogue.

23. *Aimantation transversale.* Nous traiterons ici dans le même ordre les cas où l'axe optique est //, ou ⊥ à la direction du champ (donc ⊥ ou // à la direction des rayons), mais seulement pour la paire de bandes dans le rouge à —190°.

I. *Axe optique // à la direction du champ (et ⊥ à la direction des rayons* [1]).

1. *Spectre d'absorption ordinaire* (plan de polarisation horizontal). Les deux bandes rouges donnaient des *triplets* dans un champ de 36 kgs.

Pour R_1: $d\lambda' = 0{,}15$, $d\lambda'' = 0{,}10$; $d\lambda = 0{,}25$ pour l'ensemble; les trois composantes paraissaient égales et très étroites; la composante centrale restait au même endroit que dans un champ nul.

Pour R_2: $d\lambda' = d\lambda'' = 0{,}12$; en tout $d\lambda = 0{,}24$; les composantes extérieures étaient très étroites; celle du milieu avait une largeur $\beta'' = 0{,}06$ et n'avait pas non plus changé de place.

2. *Spectre d'absorption extraordinaire* (plan de polarisation vertical). Dans un champ de 36 kgs les deux bandes étaient devenues des doublets très faibles, dont la séparation semblait plus forte que celle des triplets du spectre ordinaire. Pour R_1 nous n'avons pas pu mesurer $d\lambda$,

[1]) L'epaisseur traversée n'était que de 1,5 mm; il en résulte qu'à 18° on ne voyait les bandes rouges que dans le spectre ordinaire produit par un réseau, le champ étant absent, et non dans le spectre extraordinaire; même à —79° on ne voyait encore rien dans ce dernier. Il en était de même pour les bandes de fluorescence.

mais pour R_2 nous avons trouvé $d\lambda = 0,33$. Il est probable que dans les deux cas il existait une composante moyenne très faible et par là invisible.

3. *Spectres de fluorescence.* Les rayons excitateurs avaient la même direction que le champ et que l'axe optique; les deux spectres, tant l'extraordinaire que l'ordinaire, répondaient exactement dans tous les détails aux spectres d'absorption; seulement les composantes des triplets semblaient de nouveau un peu plus larges.

II. *Axe optique ⊥ direction du champ (et ∥ direction des rayons).* Ici encore l'épaisseur traversée par les rayons était d'environ 1,5 mm.

1. *Spectre d'absorption.* Les deux bandes rouges étaient décomposées en *quadruplets* dans un champ de 36 kgs.

Pour R_1: $d\lambda' = 0,16$, $d\lambda'' = 0,16$, $d\lambda''' = 0,17$; $d\lambda = 0,49$. Les trois composantes étaient sensiblement les égales; entre la paire du côté du violet il restait une faible ombre; elles n'étaient polarisées ni verticalement ni horizontalement.

Pour R_2: $d\lambda' = 0,12$, $d\lambda'' = 0,18$, $d\lambda''' = 0,16$; $d\lambda = 0,46$. Les composantes extérieures étaient fortes; elles n'étaient polarisées ni verticalement ni horizontalement. Les composantes intérieures étaient notablement plus faibles; dans une lumière polarisée verticalement, celle de petite longueur d'onde semblait être la plus faible, tandis que le contraire semblait avoir lieu en lumière polarisée horizontalement; mais l'état de polarisation ne put pas être établi nettement.

2. *Spectre de fluorescence*, excité par des rayons ayant la même direction que le champ et perpendiculaire à l'axe optique. Les quadruplets produits par un champ de 36 kgs correspondaient de nouveau tout à fait aux précédents et ne s'en distinguaient que par une largeur un peu plus grande des composantes. Ici aussi les composantes internes de R_2 étaient les plus faibles; mais elles semblaient être indépendantes de l'état de polarisation [1]).

III. Le troisième cas possible, celui où l'axe optique serait ⊥ au champ et à la direction des rayons, et aurait donc dû avoir une position verticale dans la disposition ordinaire de l'expérience, ne put malheu-

[1]) Faisons encore remarquer, à propos des expériences de fluorescence, qu'il n'y avait plus à constater de fluorescence lorsque les rayons excitateurs avaient traversé un verre rouge; elle était même déjà faible lorsqu'on employait un verre bleu.

reusement pas être réalisé avec les préparations de rubis dont nous disposions.

24. *Rubis spinelle* [$Mg\ Al^2 O^4$]; cubique, coloré en rouge par du chrome. Cette pierre mi-précieuse, dont nous avons pu examiner un morceau octaédrique, grâce à l'obligeance de M. MIETHE, laisse voir dans toutes les directions la couleur rouge-brique mate, propre aux rayons extraordinaires du rubis, sans présenter l'éclat pourpre de ce dernier. Pour une épaisseur de 3 mm. les bandes d'absorption n'étaient pas visibles à 18°. Mais à —190° apparaissaient deux faibles bandes, étroites mais peu nettes, 682,1 et 683,9, la dernière paraissant la plus étroite. Il n'y avait pas de fluorescence à constater, et il n'y avait malheureusement pas moyen d'observer un effet ZEEMAN dans le spectre de réseau; pourtant, vu l'isotropie optique du spinelle, l'observation de cet effet aurait eu un intérêt particulier.

La *chromite* (minerai de fer chromé), également cubique, ne put être taillée sous une épaisseur assez faible pour laisser passer de la lumière en quantité suffisante.

Combinaisons de Mn, Fe, Co. [1])

25. Les bandes d'absorption bien connues du *permanganate de potassium* et du *chlorure ferrique* (ce dernier présente une forte polarisation rotatoire magnétique négative) sont notablement plus larges, à la température ordinaire, que celles des combinaisons du chrome dont nous venons de parler. Des solutions dans l'alcool éthylique, prises en une masse amorphe par leur exposition à la température de l'air liquide présentaient il est vrai un certain rétrécissement des bandes, mais cela ne suffisait pas pour permettre d'observer l'effet ZEEMAN.

Parmi les combinaisons du cobalt ou les substances colorées par le cobalt, le saphir et le spinelle bleu ne présentent rien de remarquable. Parmi quelques rhodanates complexes, absorbant sélectivement la lumière, nous avons examiné le *rhodanate de cobalt et d'ammonium* [$(NH^4)^2\ Co\ (CNS)^4$] en solution alcoolique assez diluée; il offrait à 18° une bande peu nette 591—663; la limite d'absorption était à 696. A —190° la solution bleue s'était solidifiée, mais elle restait transparente et sa couleur avait pâli; à mesure que la température s'abaissait les bandes deve-

[1]) Voir J. M. HIEBENDAAL, dissertation, Utrecht 1873.

naient plus étroites; on observe finalement des bandes peu nettes 580—586, 597—605 et 618—620; une ombre s'étend jusqu'à 645.

Enfin les derniers termes de la troisième série, le nickel et le cuivre fournissent il est vrai des combinaisons colorées, mais pour notre but elles n'entrent pas en ligne de compte.

V. Cinquième série paramagnétique.

26. Dans la dernière dizaine d'années l'étude du groupe des terres rares a fait d'importants progrès; dans la séparation chimique on a recours aussi aux propriétés paramagnétiques comme critérium de pureté [1]); c'est là d'ailleurs un procédé qui fut recommandé dès l'abord.[2]) D'après les idées les plus récentes cette série, classée suivant les poids atomiques dans l'ordre croissant de 140 à 175, paraît contenir les métaux terreux suivants [3]):

1. Terres du genre cérium: cérium, *praséodyme*, *néodyme*, *samarium*.

2. Terres du genre terbium: [*europium*], gadolinium, [*terbium*, *dysprosium*].

3. Terres du genre yttrium: [*holmium*], *erbium*, [lutetium?], [*thulium*], ytterbium?, [neoytterbium(?)].

Nous n'avons pas pu nous procurer en 1899 les terres entre [ ]; les combinaisons des autres étaient fortement paramagnétiques, avec un maximum pour l'erbium, mais il se pourrait que ce maximum coïncidât avec le dysprosium ou l'holmium. Dès que la détermination chimique et la purification seront définitivement établies, il sera désirable de reprendre la détermination de la susceptibilité moléculaire; pour le moment la pureté des terres du genre yttrium laisse encore beaucoup à désirer; par contre celles du genre cérium peuvent s'obtenir presque absolument pures.

Les spectres d'absorption visibles des combinaisons imprimées en

---

[1]) Voir G. Urbain, *Compt. rend.*, 146, 406. 1908.

[2]) H. du Bois et O. Liebknecht, *Ann. d. Phys.*, 1, 197, 1900.

[3]) Voir R. J. Meyer, Handb. d. anorg. Chem., 3, 129—338, Leipzig, 1906, où l'on trouve aussi la bibliographie relative à l'analyse spectrale. Pour le scandium voir § 12; l'yttrium et le lanthane ont un poids atomique plus bas et forment des combinaisons diamagnétiques. Au sujet de spectres d'absorption les recherches suivantes parurent dans ces derniers temps: W. Rech, *Zeitschr. f. wiss. Photogr.*, 3, 411, 1906; Helen Schaeffer, *Physik. Zeitschr.*, 7, 822. 1906; B. Schaefers, Dissert. inaug., Bonn, 1907.

italique présentent à un haut dégré les propriétés sélectives bien connues; il se peut qu'un examen plus minutieux apprenne quelque chose de semblable pour les combinaisons „blanches" de *Ce* et *Yb*, mais alors dans l'ultraviolet ou dans l'infrarouge; c'est ce qui fut déjà constaté pour le gadolinium et le dysprosium.

Nous avons examiné surtout des combinaisons des trois métaux du groupe du cérium: *Pr, Nd, Sm*, tels qu'elles furent déjà employées en 1899 Au lieu de l'erbium provenant de CLEVE à Upsala nous avons pris maintenant un échantillon fourni par la maison DROSSBACH & CIE; il devait contenir encore beaucoup d'impuretés, de l'yttrium, du dysprosium et de l'holmium. Dans l'examen spectral on se trouve, contrairement à ce qui a lieu pour l'examen magnétique, dans cette situation avantageuse, que le degré de pureté est moins important, bien que la pureté absolue soit toujours un désidératum, en vue surtout des raies de faible absorption.

27. Au sujet des rapports cristallographiques des sels de ces quatre métaux, voici ce que nous avons à remarquer:

Les nitrates et les nitrates doubles avec le magnésium comme second métal s'obtiennent à l'état absolument amorphe, si l'on a soin de chasser toute l'eau de cristallisation en chauffant avec précaution au-dessus de 100°; nous préparions ces masses vitreuses transparentes dans de petits verres plats. A la surface et contre les parois du verre il se forme au bout de quelques jours, par absorption d'eau, une sorte d'écume microcristalline, que nous avons recueillie et que nous avons réduite en minces petits disques à l'aide de laque zapon; nous avons examiné en outre des solutions solides dans le borax et dans du verre.

Malheureusement les terres rares ne forment pas d'aluns; et il paraît qu'on ne connaît pas d'autres sels cubiques ou sels doubles.

Par contre les terres céritiques R''' forment, avec des métaux bivalents R'', une série isomorphe de nitrates doubles *hexagonaux* du type général

$$2\,R'''(NO^3)^3 . 3\,R''(NO^3)^2 . 24\,H^2O,$$

où R'' peut être remplacé par *Mg, Mn, Co, Ni, Zn*. Nous avons examiné quelques-uns de ces cristaux à un axe optique; la présence d'un métal ferromagnétique tel que *Mn, Co* ou *Ni* était sans importance.

Malheureusement, les nitrates doubles correspondants de l'erbium sont monocliniques [1]). D'ailleurs, on n'a pas encore trouvé de cristaux uniaxes dans le groupe de l'yttrium.

De beaucoup la plus grande partie des sels cristallise dans le système monoclinique. Il y a une série isomorphe d'octohydrates des sulfates

$$R'''^2(SO^4)^3.8H^2O$$

qui est particulièrement bien caractérisée, stable à l'air et transparente. On les obtient aisément par cristallisation dans une solution acidulée à 20—25°; les cristaux sont généralement lamellaires, et les deux axes optiques sont parallèles aux grandes faces [2]).

Les chlorures sont fort déliquescents; mais les nitrates importants nous ont donné aussi beaucoup de difficultés, notamment par un temps humide; mais un vernis donnait bien souvent une protection suffisante.

Les cristallisations dans l'eau et l'acétate d'amyle ne donnèrent des résultats satisfaisants qu'après de nombreux essais infructueux et des semaines d'attente. La taille et la détermination cristallographique eurent lieu à température ordinaire et à la lumière du sodium, au moyen d'un appareil de polarisation de FUESS. Nous n'avons pas pu examiner l'influence de la dispersion ni d'un refroidissement sur la situation des axes. En général, nous n'avons pas communiqué des recherches qui ne se rapportent qu'à l'influence de l'anion ou de la température sur le spectre d'absorption; au sujet de l'influence d'un refroidissement à —190° nous pouvons dire en général, que pour les sels de néodyme il produit une décomposition des bandes et les rend plus nettes. Pour le sulfate double d'erbium et d'yttrium et le nitrate d'erbium il fait souvent apparaître de nouvelles bandes; l'influence sur la bastnaesite et la hussakite est faible. Nous avons l'intention d'y revenir plus tard.

Ces composés, surtout les nitrates, ont permis de faire de nombreuses observations des effets ZEEMAN typiques, mentionnés au § 7, et qui semblaient confondus de la façon la plus variée dans les diverses régions du spectre. C'est surtout pour plus d'une combinaison de l'erbium qu'il

---

[1]) Il arrive que c'est précisément dans les terres du groupes de l'yttrium que la symétrie est plus élevée; ainsi leurs platinocyanures doubles sont rhombiques, tandis que ceux des terres du cérium sont monocliniques.

[2]) On trouve la description cristallographique dans E. H. KRAUS, *Zeitschr. f. Kristallogr. u. Mineral.*, 34, 397, 1901. En dehors des octohydrates il y a encore une quantité de sulfates à teneur variée en eau de cristallisation.

n'était pas facile de déchiffrer l'action excessivement embrouillée de l'aimantation. Nous y sommes néanmoins parvenus par des observations répétées pendant la disparition très lente du champ produit par le grand électro-aimant annulaire.

Passons maintenant à l'examen détaillé des résultats obtenus avec les divers sels.

Sulfate de praséodyme $[Pr^2(SO^4)^3.8\,H^2O]$.

28. Lamelle vert clair, contenant le plan des axes optiques, épaisse de 0,6 mm. A —190° elle présente dans le violet et dans le bleu quelques bandes pas très étroites; dans l'orangé il y a un petit nombre de larges bandes; puis une forte bande 599,0—599,3 et une autre assez faible 600,9—601,4. La lamelle fut placée, avec la première bissectrice (celle de l'angle aigu formé par les axes optiques) verticale, dans un champ longitudinal de 40 kgs. A la lumière polarisée verticalement la bande 599,0—599,3 était nettement élargie de 0,1 $\mu\mu$; l'autre bande devenait également plus large et plus diffuse. La lumière polarisée horizontalement donnait un résultat semblable, mais moins net; par contre quelques-unes des larges bandes accusaient alors un élargissement incontestable.

Sulfate de néodyme $[Nd^2(SO^4)^3.8\,H^2O]$ [1]).

29. Un certain nombre de petites lamelles minces, rosées, furent examinées à —190°; la première bissectrice était toujours verticale. Nous observâmes des élargissements ou des doublets et probablement quelques quadruplets; les résultats sont clairement consignés dans les tableaux suivants.

[1]) J. Becquerel et H. Kamerlingh Onnes ont publié (l. c. p. 682) à peu près en même temps que nous des observations relatives aux silicates de *Pr* et *Nd*, mais qui furent reconnues plus tard comme se rapportant aux sulfates; la teneur en eau de cristallisation n'est pas mentionnée; d'ailleurs ces données se rapportent à —253° et un champ de 18 kgs seulement, de sorte que les deux séries d'observations se complètent mutuellement.

Groupe de bandes dans le bleu à —190°; 8 bandes ont été mésurées.

41 kilogauss (long.) — Bleu — Epaisseur 0,3 mm Plan de polarisation horizontal								
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
λ	469,5	472,8	474,0	474,5	475,3	476,2	477,0	477,4 $\mu\mu$
β_0	0,26	0,26	0,14	0,05	0,035	0,16	0,105	0,09 „
β_{41}	0,26	0,35	—	0,105	—	0,195	0,21	0,23 „
$d\beta$	0	0,09	—	0,055	—	0,035	0,105	0,14 „
$d\lambda$	—	—	0,22	—	0,18	—	—	— „
$d\lambda/\lambda^2$	—	—	9,8	—	8,0	—	—	— cm^{-1}

III formait un doublet asymétrique, dont la composante ayant la plus grande longueur d'onde était la plus étroite; V est un faible doublet; dans VI il y avait un peu de clarté au centre.

Lorsque le plan de polarisation était vertical, les bandes devenaient plus diffuses, et la plupart se déplaçaient un peu vers le rouge; dans le champ magnétique on constatait un élargissement, ou bien la netteté diminuait; III donnait dans ce cas un doublet symétrique.

Bande dans le vert-bleu à —190°. Le plan de polarisation étant horizontal $\lambda = 511{,}9$, $\beta_0 = 0{,}13\ \mu\mu$; dans un champ longitudinal de 42 kgs. il apparaissait un doublet; la composante de grande longueur d'onde avait une largeur de 0,13, celle de petite longueur 0,18 et la largeur de l'intervalle clair était 0,09 $\mu\mu$; le tout faisait l'effet d'être probablement un quadruplet. Lorsque le plan de polarisation était vertical, le phénomène était semblable mais moins net.

Groupe de bandes dans le vert à —190°; 6 bandes furent mesurées.

42 kilogauss (long.) — Vert — Epaisseur 0,3 mm Plan de polarisation horizontal						
	I	II	III	IV	V	VI
λ	521,2	523,0	523,9	525,3	526,0	527,5 $\mu\mu$
β_0	0,49	0,105	0,355	0,10	0,13	0,195 „
β_{42}	0,58	—	—	0,15	0,275	0,275 „
$d\beta$	0,09	—	—	0,05	0,145	0,08 „
$d\lambda$	—	0,26	0,29	—	—	— „
$d\lambda/\lambda^2$	—	9,5	10,5	—	—	— cm^{-1}

La bande II donnait un doublet ordinaire; le doublet III restait assez sombre au centre, de sorte qu'il est possible qu'il avait une structure plus compliquée.

Avec le plan de polarisation vertical tout était moins bien visible; la bande II offrait encore nettement un doublet; III montrait au centre un éclaircissement, qui paraissait déjà exister dans un champ nul (type *m* du § 7).

30. *Groupe de bandes dans le jaune à* —190°. Deux bandes assez nettes 576,0 ($\beta_0 = 0,3$) et 586,0 ($\beta_0 = 0,14$) donnaient pour 42 kgs un élargissement sensible de 0,05 $\mu\mu$; les bandes intermédiaires étaient trop larges pour l'observation.

Groupe de bandes dans l'orangé à —190°; 5 bandes furent mesurées.

38 kilogauss (long.) — Orangé — Epaisseur 0,6 mm
Plan de polarisation horizontal

	I	II	III	IV	V
λ	623,2	624,1	625,6	627,2	628,3 $\mu\mu$
β_0	0,31	0,13	0,18	0,13	0,08 "
β_{38}	—	0,26	—	0,15	— "
$d\beta$	—	0,13	—	0,02	— "
$d\lambda$	0,22*	—	0,40*	—	0,34 "
$d\lambda/\lambda^2$	5,7	—	10,2	—	8,6 cm^{-1}

Ici I et III étaient des doublets très diffus, dont les distances des limites extrêmes sont indiquées par *; V est un doublet bien accusé avec une ombre entre les composantes; c'est probablement un quadruplet.

Le plan de polarisation étant vertical le phénomène était analogue et fut constaté au moyen d'une préparation plus mince; I était un doublet, III était invisible et IV montrait au centre un peu de clarté dès que l'élargissement était considérable, de sorte qu'il est probable que sa structure était compliquée; V était de nouveau un doublet très net.

Groupe de bandes dans le rouge à 190°. Quatre bandes, dont deux assez franches 671,1 et 676,2, s'élargissaient dans le champ ou perdaient de leur netteté; la dernière devenait un doublet lorsque le plan de polarisation était vertical: c'était probablement aussi un quadruplet; la largeur totale était de 0,26 $\mu\mu$ pour 40 kgs.

Nitrate de néodyme $[Nd(NO^3)^3 . 6\, H^2O]$.

31. Le nitrate anhydre et *amorphe* laissait voir de nombreuses bandes, dont une bien définie vers 625 (avec satellite 626). A —190° elle avait une largeur de 0,3 en dehors du champ, et de 0,4 dans un champ longitudinal d'environ 20 kgs. Un pur hasard nous fit découvrir que l'écume *microcristalline*, dont nous avons parlé, présentait à —190° des bandes notablement plus étroites, e. a. dans le voisinage des raies *D*, 577,0, 578,7, 579,7, 582,0, 583,0; les trois dernières avaient en dehors du champ une largeur d'environ 0,15 $\mu\mu$; dans le champ la largeur devenait un peu plus grande. Les cinq bandes nettes dans le vert, entre 500 et 525, se comportaient d'une manière analogue.

Passons maintenant à l'*hexahydrate bien cristallisé*, qui donne des bandes étroites et intenses pour une épaisseur beaucoup plus faible; parlons d'abord des expériences où l'aimantation était longitudinale. Les petites lamelles naturelles monocliniques étaient orientées perpendiculairement à un axe optique, de sorte qu'on pouvait laisser le nicol de côté. Pour le nitrate les longueurs d'onde des bandes sont en général un peu plus faibles (jusqu'à 3 $\mu\mu$) que celles données ci-dessus pour le sulfate.

Bande dans le vert bleuâtre à 190°. La longueur d'onde était ici $\lambda =$ 511,3; dans un champ longitudinal de 41 kgs apparaissait un doublet, dont les composantes étaient écartées l'une de l'autre de 0,22 $\mu\mu$.

Groupe de bandes dans le vert à —190°. 5 bandes furent mesurées dans le spectre du deuxième ordre.

41 kilogauss (long.) — Vert — Epaisseur 0,2 mm.

	I	II	III	IV	V	
λ	521,3	522,3	523,1	524,3	525,1	$\mu\mu$
β_0	0,155	0,11	0,18	0,09	0,045	"
β_{41}	0,265	0,18	0,22	—	0,11	"
$d\beta$	0,11	0,07	0,04	—	0,065	"
$d\lambda$	—	—	—	0,22	—	"
$d\lambda/\lambda^2$	—	—	—	8,0	—	cm^{-1}

Il restait une ombre au centre du doublet IV.

Groupe de bandes dans le jaune à —190°. Deux bandes assez nettes 582.1 et 583,2 s'élargissaient de 0,05 $\mu\mu$ dans un champ longitudinal de 42 kgs; les autres étaient trop larges et trop diffuses.

32. *Groupe de bandes dans le rouge orangé à* —190°. 3 bandes furent mesurées.

40 kilogauss (long.) — Rouge orangé — Epaisseur 0,45 mm.				
	I	II	III S.	III
λ	624,2	625,2	(626,7)	626,9 $\mu\mu$
β_0	0,265	0,18	(0,05)	0,14 „
$d\lambda$	0,5	0,5	—	0,5 „
$d\lambda/\lambda^2$	12,8	12,8	—	12,8 cm^{-1}

Les doublets I et III étaient normaux; par contre II était asymétrique, et la composante ayant la plus grande longueur d'onde était la plus faible; le satellite III S. n'était plus visible dans le champ.

Groupe de bandes dans le rouge à —190°. 8 bandes furent mesurées.

40 kilogauss (long.) — Rouge — Epaisseur 0,45 mm.								
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
λ	671,0	672,0	673,3	674,3	675,2	675,8	676,6	677,2 $\mu\mu$
β_0	0,31	0,26	0,25	0,22	0,25	0,26	0,20	0,25 „
β_{40}	d.	0,52	0,45	0,32	d.	d.	—	—
$d\beta$	—	0,26	0,20	0,10	—	—	—	—
$d\lambda$	—	—	—	—	—	—	0,80	0,90 „
$d\lambda/\lambda^2$	—	—	—	—	—	—	17,5	19,6 cm^{-1}

Les bandes I, V et VI disparaissaient dans le champ; en dehors du champ II était un noyau obscur avec une ombre des deux côtés, qui disparaissait dans le champ (type *n*. § 7). Les deux doublets VII et VIII offrent le plus grand écartement qui ait été observé jusqu'ici: il dépasse de moitié la distance $D_1 - D_2$. Pourtant ces doublets se prêtaient moins bien que les bandes du rubis à la vérification de la proportionnalité de l'écartement et de l'intensité du champ. Dans un champ de 40 kgs les composantes en regard coïncidaient précisément, ce qui fait que les deux doublets faisaient l'effet d'un large triplet à forte bande médiane. Une décomposition aussi forte que celle-là doit être visible avec un bon spectroscope ordinaire.

33. Parlons maintenant des expériences faites dans un champ trans-

versal, la lumière traversant encore une épaisseur de 0,7 mm. dans le sens de l'axe optique. Dans le bleu et le vert-bleuâtre il n'y avait rien de remarquable.

Groupe de bandes dans le vert à — 190° [1]). Les bandes I, II et III (§ 31) ne furent par mesurées.

37 kilogauss (transv.) — Vert — Epaisseur 0,7 mm.	IV	V
λ	524,3	525,1 $\mu\mu$
β_0	0,13	0,27 „
β_{37}	—	0,35 „
$d\beta$	—	0,08 „
$d\lambda$	0,22	—
$d\lambda/\lambda^2$	8,0	— cm^{-1}

Groupe de bandes dans le jaune à —190°. La bande 582,1 ($\beta_0 = 0,40$) donna dans un champ transversal de 37 kgs un doublet à écartement de 0,44 $\mu\mu$ avec une ombre entre les deux composantes; la bande 583,2 s'élargit de 0,08 $\mu\mu$.

Groupe de bandes dans le rouge orangé à —190°. Les 3 bandes étaient fortement dégradées dans le champ transversal; celle du côté du rouge devint probablement un doublet.

Groupe de bandes dans le rouge à —190°. Nous avons mesuré ici II, III, IV, VII et VIII (voir § 32).

37 kilogauss (transvers.) — Rouge — Epaisseur 0,7 mm.	II	III	IV	VII	VIII
λ	672,0	673,3	674,3	676,6	677,2 $\mu\mu$
β_0	0,40	0,31	0,22	0,20	0,25 „
β_{37}	0,70	0,40	0,53	—	—
$d\beta$	0,30	0,09	0,31	—	—
$d\lambda$	—	—	—	0,48	0,70 „
$d\lambda/\lambda^2$	—	—	—	10,5	15,3 cm^{-1}

Le centre de II s'éclaircit un peu dans le champ; le centre de III

[1]) Par suite d'un changement dans la disposition de l'appareil, il se peut que dans le champ transversal la température ait été un peu plus elevée.

se déplaçe dans le champ de 0,22 $\mu\mu$ vers le violet. VII et VIII donnèrent ici aussi de fortes décompositions, sans déplacement du centre. Bien que la décomposition paraisse ici moindre que dans le champ longitudinal, les composantes voisines se rapprochaient néanmoins si fort qu'on avait encore l'impression d'un triplet.

Si l'on compare les résultats obtenus avec le nitrate de néodyme dans des champs longitudinaux et transversaux, on remarque qu'il y a des différences considérables, tant qualitatives que quantitatives. La différence des largeurs dans un champ nul doit être mise en partie sur le compte d'une différence dans les épaisseurs (voir § 9).

Nitrate de néodyme et de magnésium $[2\,Nd(NO^3)^3.\,3\,Mg(NO^3)^2]$.

31. Le nitrate double, anhydre et *amorphe*, présente un grand nombre de bandes étroites, qui sont particulièrement nettes à − 190°. Nous ne mentionnerons que les groupes suivants, observés pour une épaisseur de 10 mm.

Groupe	Température ordinaire 18°	Air liquide —190°
	499,2—513,9 tres forte bande	498,1—512,6 très forte bande
Vert		513,7—514,1 } bande quadruple
		514,7—515,3 }
	516,9 -528,2 très forte bande	516,1—516,7 }
		517,6—518,5 }
		519,2—526,0 très forte bande
Rouge orangé	616,9—618,9 faible bande	616,7—617,6 faible bande
		618,9 faible raie fine
	621,0—622,9 faible bande	621,1—623,0 faible bande
		624,7— 625,4 bande à noyau
	624,8—626,9 assez faible bande	625,9—626,4 bande à noyau
		627,1 faible raie fine
	628,3—629.3 très faible bande	628,6—629.5 faible bande

En diminuant l'épaisseur, on observe que ces régions d'absorption se décomposent davantage. Nous avons observé dans le jaune que du côté

du rouge il se sépare de la région d'absorption 560,1—587,5 un domaine peu étendu, qui commence par devenir plus intense à mesure que la température s'abaisse et disparaît ensuite à une température plus basse encore (§ 6).

Ici encore l'écume *microcristalline* présentait à —190 des bandes plus nettes que le sel amorphe; les 5 bandes dans le vert, entre 520 et 525, s'élargissaient dans le champ, surtout la première et la quatrième.

Nitrate de néodyme et de maganèse $[2\,Nd(NO^3)^3.\,3\,Mn(NO^3)^2.\,24\,H^2O]$

35. Ainsi que nous l'avons déjà fait remarquer, ce sel double s'obtient en cristaux hexagonaux. Nous communiquons d'abord les expériences en champ longitudinal.

Axe optique ‖ *direction du champ*; emploi de la plaque double quart d'onde; épaisseur 0,8 mm.

Groupe	λ	β_0	Intensité	Influence d'un champ longitudinal de 40 kgs à —190°
Vert	519,6	0,025	assez faible	Pol. circ. nég., doublet sym.; $\beta' = \beta'' = 0{,}03$; $d\lambda = 0{,}08$; $\delta = +0{,}01$.
	521,1	0,05	assez forte	Pol. circ. nég., doublet sym.; $\beta' = \beta'' = 0{,}04$; $d\lambda = 0{,}07$; $\delta = 0$.
Jaune	566 5	0,07	assez faible	Pol. circ. nég., doublet sym.; $\beta' = \beta'' = 0{,}04$; $d\lambda = 0{,}09$; δ a peut-être une petite valeur négative.
	575,6	0,08	assez forte	Pol. circ. pos., doublet sym.; $\beta' = \beta'' = 0{,}06$; $d\lambda = 0{,}04$; $\delta = 0$.
	576,5	0,09	faible	Pol. circ. pos., doublet sym.; $\beta' = \beta'' = 0{,}07$; $d\lambda = 0{,}19$; δ a peut-être une petite valeur positive. Ombre entre les composantes.
	577,5	0,05	faible	Pas de modification.
	578,6	0,06	assez forte	Pol. circ. pos., doublet asym.; $\beta' = 0.05$; $\beta'' = 0{,}07$; $d\lambda = 0{,}15$; $\delta = 0$.

36. Passons maintenant aux observations dans un champ transversal; épaisseur 0,8 mm.

I. *Axe optique direction du champ (et ⊥ direction des rayons).*

1. *Spectre ordinaire;* plan de polarisation horizontal.

Groupe	λ	β_0	Intensité	Influence d'un champ transversal de 40 kgs à —190°
Vert	519,6	0,025	assez forte	Doublet sym.; $d\lambda = 0{,}11$; $\delta = 0$.
	521,1	0,05	forte	Léger éclaircissement au centre; pour le reste pas de changement.
Jaune	566,5	0,07	forte	Doublet sym.; $d\lambda = 0{,}14$; $\delta = 0$.
	575,6	0,08	forte	Pas de changement.
	576,5	0,09	faible	Doublet sym.; $d\lambda = 0{,}11$; $\delta = 0$.
	577,5	0,05	faible	Pas de changement.
	578,6	0,06	assez forte	Doublet sym.; $d\lambda = 0{,}12$; $\delta = 0$.

2. *Spectre extraordinaire;* plan de polarisation vertical.

Groupe	λ	β_0	Intensité	Influence d'un champ transversal de 40 kgs à —190°
Vert	519,4	0,06	assez forte	Pas de modification.
	—	—	—	Apparition d'une très faible raie 519,6 exactement entre les deux composantes du doublet du spectre ordinaire.
	520,5	0,04	faible	Doublet sym.; $d\lambda = 0{,}28$; $\delta = 0$.
	521,1	0,05	forte	Comme dans le spectre ordinaire.
Jaune	566,5	0,07	forte	Elargissement symétrique; $\beta_{40} = 0{,}14$; $d\beta = 0{,}07$.
	566,75	étroite	faible	Le satellite devient diffus.
	575,4	0,11	forte	Pas de changement.
	576,8	0,04	assez faible	Doublet sym.; $d\lambda = 0{,}11$; $\delta = 0$.
	577,5	0,08	forte	Pas de changement.

37. II. *Axe optique ⊥ direction du champ (et ∥ direction des rayons).* Comme la lumière se propage ici dans la direction de l'axe optique, tout ce qui se rapporte à un champ nul doit être indépendant de la position du plan de polarisation; mais il n'en est pas de même pour ce qui regarde l'influence du champ.

1. *Plan de polarisation horizontal.*

Groupe	λ	β_0	Intensité	Influence d'un champ transversal de 40 kgs à -190^0
Vert	519,6	0,025	faible	Doublet sym.; $d\lambda = 0{,}13$; $\delta = 0$.
	521,1	0,05	assez forte	Bande élargie ($\beta_{40} = 0{,}08$, $d\beta = 0{,}03$); éclaircissement au centre, qui est déplacé de $-0{,}03\ \mu\mu$.
Jaune	566,5	0,07	assez forte	Peu de changement; quelque éclaircissement au centre.
	575,6	0,08	forte	Doublet; $d\lambda = 0{,}20$; δ a probablement une valeur positive.
	576,5	0,09	faible	Pas de modification.
	577,5	0,05	faible	Doublet; $d\lambda = 0{,}11$; $\delta = 0{,}02$.
	578,6	0,06	forte	Pas de modification.

2. *Plan de polarisation vertical.*

Groupe	λ	β_0	Intensité	Influence
Vert	519,6	0,025	faible	Doublet sym.; $d\lambda = 0{,}13$; $\delta = 0$ comme sous 1.
	521,1	0,05	assez forte	Doublet ($d\lambda = 0{,}16$) symétrique par rapport à la bande élargie comme sous 1. Sans nicol l'ensemble constitue donc un quadruplet symétrique.
Jaune	566,5	0,07	assez forte	Doublet ($d\lambda = 0{,}13$) symétrique par rapport à la bande sous 1, éclaircie au centre. Sans nicol l'ensemble constituerait un quadruplet symétrique.
	575,6	0,08	forte	Comme sous 1, pour un plan de polarisation horizontal.
	576,5	0,09	faible	
	577,5	0,05	faible	
	578,6	0,06	forte	

Nitrate de néodyme et de nickel [$2\,Nd(NO^3)^3 . 3\,Ni(NO^3)^2 . 24\,H^2O$].

38. Nous n'avons fait avec ce nitrate double également hexagonal, et qui présente la couleur verte des sels de nickel [1]), que quelques déterminations dans un champ transversal, sans nicol ni plaque quart d'onde, pour une épaisseur de 0,7 mm.

Axe optique ⊥ *direction du champ* [*et* || *direction des rayons*].

Groupe	λ	β_0	Intensité	Influence d'un champ transversal de 40 kgs à —190°
Vert	521,2	—	as. faible	Doublet; $d\lambda = 0{,}18$ environ.
Jaune	575,6	—	faible	Doublet; $d\lambda = 0{,}18$ environ.
	576,5	—	„	Pas de changement.
	577,5	—	„	Doublet; $d\lambda = 0{,}18$ environ.
	578,6	—	„	Pas de changement.

Bastnaesite.

39. Nous avons examiné ensuite de la bastnaesite (El Paso, Colorado), un fluocarbonate jaunâtre des terres céritiques, hexagonal à apparence prismatique; les bandes peuvent être rapportées pour la plupart au néodyme qu'elles contiennent. Mentionnons d'abord les observations faites dans un champ longitudinal.

Axe optique || *direction du champ;* emploi d'une plaque quart d'onde; épaisseur traversée par les rayons 1,4 mm.

Groupe	λ	β_0	Intensité	Influence d'un champ longitudinal de 37 kgs à —190°
Bleu verdâtre	506,85	comm. d'ombre		
	507,1	0,27	forte	Doublet symétrique à pol. circ. pos.; $\beta' = \beta'' = 0{,}22$; $d\lambda = 0{,}44$; $\delta = -0{,}07$. Au même endroit un doublet sym. à pol. circ. nég., notablement plus faible [2]).
		ombre		
	507,65	0,18	forte	Pas de changement.
	508,4	0,22	faible	Doublet sym. pol. circ. nég.; $d\lambda = 0{,}18$.
	509,45	0,35	„	Doublet sym. pol. circ. pos.; $d\lambda = 0{,}18$.
	510,65	0,27	„	Doublet sym. pol. circ. pos.; $d\lambda = 0{,}18$.

[1]) Nous nous sommes servi ici d'un nitrate double de didyme et de nickel préparé depuis longtemps; cependant les bandes examinées ont à peu près la même situation que pour le nitrate double de néodyme et de manganèse nouvellement préparé.

[2]) Correspond à une brisure „incomplète" observée.

Groupe	λ	β_0	Intensité	Influence d'un champ longitudinal de 37 kgs à —190°
	517,0	0,70	très forte	Doublet sym. pol. circ. pos.; $d\lambda = 0{,}09$.
	518,2	0,23	assez faible	Doublet sym. pol. circ. pos.; $d\lambda = 0{,}04$.
Vert	519,0	0,53	très forte	Doublet sym. pol. circ. nég.; $d\lambda = 0{,}04$.
	519,5	0,35	très forte	Pas de changement.
	520,7	0,24	forte	Pas de changement.
	521,9	0,20	„	Doublet sym. pol. circ. nég.; $d\lambda = 0{,}01$.
	523,2	0,28	„	Doublet sym. pol. circ. nég.; $d\lambda = 0{,}18$.
	568,0	0,62	forte	Pas de changement.
	569,2	0,70	„	Pas de changement.
	570,2	1,06	„	Doublet sym. pol. circ. pos.; $d\lambda = 0{,}04$.
	572,2	0,35	faible	Doublet sym. pol. circ. nég.; $d\lambda = 0{,}09$.
Jaune	575,6	0,88	très forte	Doublet sym. pol. circ. pos.; $d\lambda = 0{,}04$.
	577,4	1,23	forte	Pas de changement.
	579,0	0,92	„	Doublet sym. pol. circ. pos.; $d\lambda = 0{,}04$.
	582,2	0,53	faible	Pas de changement apparent.
	624,25	0,13	faible	Pas de changement.
Rouge orangé	625,05	0,13	„	Doublet asym pol. circ. nég.; $\beta' = 0{,}22$. La composante ayant la plus petite longueur d'onde est écartée de 0,13 de la situation dans un champ nul; la composante de grande longueur d'onde est diffuse et coïncide par hasard avec la composante de petite longueur d'onde du doublet suivant (elle est nettement visible dans un champ de 20 kgs.)
	625,7	0,18	assez faible	Doublet sym. pol. circ. pos.; $\beta' = \beta'' = 0{,}13$; $d\lambda = 0{,}57$, $\delta = +0{,}04$. Au même endroit il y a un doublet sym. pol. circ. nég. notablement plus faible.
	667,8	0,35	faible	Doublet sym. pol. circ. nég.; $d\lambda = 0{,}35$.
	671,2	0,44	„	Pas de changement.
Rouge	673,5	0,46	très forte	Doublet sym. pol. circ. nég.; $d\lambda = 0{,}13$.
	674,5	fin de l'ombre		
	675,6	0,44	faible	Doublet sym. pol. circ. nég.; $d\lambda = 0{,}09$.

40. Décrivons maintenant les expériences dans un champ transversal; épaisseur traversée par les rayons 1,4 mm.

Axe optique ⊥ direction du champ [et ∥ direction des rayons].

1. *Plan de polarisation horizontal.*

Groupe	λ	β_0	Intensité	Influence d'un champ transversal de 37 kgs à —190°
Vert	518,2	0,23	assez faible	Elargissement du côté du rouge allant jusqu'à $\beta_{37} = 0,27$.
	520,7	0,24	forte	Elargissement sym. jusqu'à $\beta_{37} = 0.32$; $d\beta = 0,08$.
	521,9	0,20	forte	Elargissement du côté violet 0,13, du côté rouge 0,04, donc en tout $d\beta = 0,17$.
	523,2	0,28	forte	Elargissement symétrique: $\beta_{37} = 0,37$; $d\beta = 0,09$.
Rouge orangé	624,25	0,13	faible	Diminution de netteté.
	625,05	0,13	faible	Diminution de netteté.
	625,7	0,18	assez faible	Elargissement sym.: $\beta_{37} = 0,35$; $d\beta = 0,17$.
Rouge	673,5	0,46	très forte	Doublet; $\beta' = \beta'' = 0,26$; $d\lambda$ 0,66; $\delta = 0$

2. *Plan de polarisation vertical.* Les phénomènes étaient les mêmes; seulement, pour le doublet rouge la séparation était un peu plus faible ($d\lambda = 0,57$) et il y avait une ombre entre les composantes.

Outre les mesures tabellaires nous avons fait des observations d'élargissement dans le champ pour le groupe bleu, et de diminution de netteté pour le groupe vert bleuâtre; dans le jaune nous n'avons presque pas constaté d'influence; dans le rouge il y avait encore quelque diminution de netteté.

41. *Préparations vitreuses de néodyme.* Nous avons obtenu du borax au néodyme en fondant environ 5 à 10 % d'oxyde de néodyme avec du borax anhydre comme un masse rose amorphe. Un refroidissement à —190° eut également une forte influence sur le spectre, mais en général les bandes restèrent plus larges que pour le nitrate amorphe. Le verre de néodyme, à 15 et 20 % de terre céritique, préparé par la firme Schott & Gen., se comporta d'une façon analogue à ce point de vue.

Sulfate de samarium [$Sm^2(SO^4)^3 . 8\, H^2O$].

42. Nous avons examiné une petite plaque transparente, jaune clair

comme pour les autres sulfates son plan contenait les deux axes optiques; la première bissectrice était verticale. Nous avons mesuré dans le vert quatre bandes à —190°.

40 kilogauss (long). — Vert — Epaisseur 0,8 mm.

	I	II	III	IV
λ	524,1	527,3	558,2	559,1 $\mu\mu$
β_0	0,09	0,09	0,105	0,18 „
β_{40}	0,18	0,11	0,18	0,31 „
$d\beta$	0,09	0,02	0,075	0,13 „

L'effet était donc très faible; les bandes étaient devenues diffuses. Avec un plan de polarisation vertical le phénomène était sensiblement le même.

Hussakite.

43. Kraus et Reitinger [1]) ont décrit en 1901 la hussakite brésilienne comme minéral indépendant, notamment comme sulphatosphosphate

$$3\, R'''^{\,2}\, O^3.\ SO^3.\ 3\, P^2\, O^5,$$

ou R''' se compose d'environ 43 % *Y*, 15 % *Er* et 2 % *Gd*; nous ne parlerons pas de la question de savoir si à côté de *Er* il y a aussi *Dy* et *Ho*. La xénotime en serait issue par lessivage de l'acide sulfurique. Cette manière de voir a été admise depuis dans les traités de minéralogie, bien que Hussak [2]) lui-même l'eût combattue, et qu'il considérât les deux minéraux comme identiques.

La hussakite cristallise dans le système quadratique, sa couleur est

---

[1]) E. H. Kraus et J. Reitinger, *Zeitschr. f. Krist.*, 34, 268, 1901.

[2]) E. Hussak, *Zentralbl. f. Mineralogie*, 17, 533, 1907. — A la fin de nos recherches nous avons fait avec la xénotime quelques expériences de contrôle. Elles nous firent remarquer quelques différences dans les spectres d'absorption: ainsi, la xénotime offrait des bandes légèrement dégradées 558,7 et 613,2 qui n'existaient pas dans la hussakite ou du moins étaient excessivement faibles; il y avait aussi des différences nettes pour le groupe de bandes dans le rouge. Il est probable que cette controverse minéralogique sera tranchée par l'étude spectralanalytique d'un grand nombre d'échantillons.

jaunâtre à brun-clair. Elle présente malheureusement un clivage parfait parallèlement à l'axe optique, de sorte qu'il nous fut impossible de tailler des plaques minces perpendiculairement à cet axe. Décrivons d'abord les observations dans un champ longitudinal.

Axe optique vertical, ⊥ *direction du champ* [*et* ⊥ *direction des rayons.*] Epaisseur traversée 0,7 mm; température + 18°.

1. *Plan de polarisation horizontal.*

Groupe	λ	β_0	Intensité	Influence d'un champ longitudinal de 39 kgs à + 18°
Vert	520,4	0,18	faible	Doublet asymétrique. $\beta' = \beta'' = 0{,}09$; $d\lambda = 0{,}44$; composante de petite longueur d'onde un peu plus faible que l'autre; $\delta = -0{,}20$.
	521,85	0,27	forte	La largeur reste la même; un peu d'éclaircissement au centre.
	523,5	0,35	très forte	Devient une ombre, $\beta_{39} = 0{,}53$, à noyau très sombre, large de 0,13, pour le centre duquel $\delta = -0{,}04$; le centre de l'ombre semble aussi légèrement déplacé vers le violet.
	525,0	0,33	très forte	Doublet symétrique. $\beta' = \beta'' = 0{,}22$; $d\lambda = 0{,}35$; $\delta = +0{,}02$; ombre entre les composantes.
	526,7	0,25	assez faible	Elargissement symétr. jusqu'à $\beta_{39} = 0{,}44$; $d\beta = 0{,}19$ et diminution de netteté.
Vert jaunâtre	538,7	0,18	assez forte	Pas de changement.
	539,3	0,40	forte	Semble devenir un peu moins large du côté du rouge.
	541,1	0,44	assez forte	Faible doublet symétrique; $\beta' = \beta'' = 0{,}09$; $d\lambda = 0{,}31$; δ a probablement une très petite valeur positive.
	544,4	0,09	assez faible	Doublet symétrique; $\beta' = \beta'' = 0{,}05$; $d\lambda = 0{,}22$; $\delta = -0{,}07$.
Rouge	654,35	0,27	forte	Pas de changement; seulement $\delta = -0{,}04$.
	657,3	0,29	„	Elargissement; $\beta_{39} = 0{,}37$; $d\beta = 0{,}08$; $\delta = +0{,}09$.

2. *Plan de polarisation vertical.*

Groupe	λ	β_0	Intensité	Influence d'un champ longitudinal de 39 kgs à + 18°
Vert	520,4	0,18	assez forte	Doublet asymétrique; $\beta' = \beta'' = 0{,}09$; $d\lambda = 0{,}44$; la composante ayant la plus petite longueur d'onde est faible, l'autre est forte; $\delta = -0{,}04$. [1])
	520,9	0,18	forte	Pas de changement; seulement $\delta = -0{,}13$. [1])
	521,3	0,15	„	Doublet asym.; $\beta' = 0{,}13$; β'' très étroit; $d\lambda = 0{,}37$; la comp. à courte longueur d'onde forte, l'autre faible. δ probablement positif mais très petit. [1])
	521,95	0,11	assez faible	Doublet; $\beta' = 0{,}09$, β'' = très étroite; $d\lambda = 0{,}22$; $\delta = -0{,}07$.
	523,5	0,25	forte	Symétr. rétrécie jusqu'à $\beta_{39} = 0{,}16$.
	524,0	0,18	assez faible	Devient assez forte; $\delta = +0{,}04$.
	524,1	0,18	assez faible	Rétrécie jusqu'à $\beta_{39} = 0{,}09$; fort affaiblie; $\delta = +0{,}22$.
	525,0	0,25	très faible	Doublet très faible; $\beta' = \beta'' = 0{,}09$; $d\lambda = 0{,}44$; $\delta = +0{,}04$.
Vert jaunâtre	542,6	0,09	assez faible	Renforcée; $\delta = +0{,}09$; reliée par une ombre à la bande suivante [2]).
	542,9	0,20	assez faible	Affaiblie; $\delta = +0{,}09$; reliée par une ombre à la bande précédente [2]).
	545,9	0,22	assez faible	Elargissement du côté du violet $d\beta_{39} = 0{,}09$; léger éclaircissement au centre.
Rouge	650,7	0,27	assez faible	Doublet symétrique; $\beta' = \beta'' = 0{,}18$; $d\lambda = 0{,}62$.
	652,5	0,31	forte	Devient une ombre, $\beta_{39} = 0{,}66$, à noyau très foncé, large de 0,18, dont le milieu s'est déplacé de $\delta = -0{,}09$; le centre de l'ombre semble avoir subi également un léger déplacement vers le violet.

[1]) La raie diffuse 520,9 forme un triplet, fort mais dégradé, avec la composante de grande longueur d'onde à 520,4 et celle de petite longueur d'onde à 521,3.

[2]) Ces deux bandes permutent pour ainsi dire leurs intensités.

Groupe	λ	β_0	Intensité	Influence d'un champ longitudinal de 39 kgs à + 18°
Rouge	653,8	0,18	assez faible	Forment ensemble une ombre dont la largeur est $\beta_{39} = 0,35$, et dont le centre est à 654,1.
	654,3	0,13	faible	
	656,45	0,27	„	Devient diffuse } lecture impossible.
	658,3	0,27	„	Devient diffuse } lecture impossible.

44. *Même position des axes.* Température —190°.

1. *Plan de polarisation horizontal.*

Groupe	λ	β_0	Intensité	Influence d'un champ longitudinal de 39 kgs à —190°
Vert	520,4	0,18	forte	Doublet symétrique; $\beta' = \beta'' = 0,09$; $d\lambda = 0,88$; $\delta = +0,20$.
	521,8	0,22	très forte	Pas examinée.
	523,5	0,40	„	Pas modifiée.
	524,9	0,18	forte	Doublet symétr.; $\beta' = \beta'' = 0,09$; $d\lambda = 0,44$; δ probablement positif et très petit.
	526,5	0,18	assez faible	Perd un peu de sa netteté.
	538,6	0,18	forte un peu dégradée	Pas de changement.
	539,0	0,13	forte un peu dégradée	Pas de changement; mais $\delta = -0,18$; par là elle forme une large bande avec la précédente.
	Ombre			
	539,3	0,13	forte un peu dégradée	Elargie jusqu'à $\beta_{39} = 0,18$; $\delta = -0,07$.
Vert jaunâtre	—	—	—	Il se forme une faible bande, $\beta_{39} = 0,18$, probablement un doublet; centre à 539,6.
	—	—	—	Il se forme un doublet assez faible; $\beta' = \beta'' = 0,09$; $d\lambda = 0,22$; centre à 540,2.
	540,95	0,31	assez forte dégradée	Doublet; $\beta' = 0,09$; $\beta'' = 0,13$; $d\lambda = 0,29$; $\delta = +0,08$; ombre entre les composantes.
	543,7	0,13	faible dégradée	Faible doublet; $\beta' = \beta'' = 0,09$; $d\lambda = 0,53$; $\delta = 0$.
	544,3	0,09	forte	Fort doublet; $\beta = \beta'' = 0,07$; $d\lambda = 0,21$; $\delta = -0,05$.
	545,8	0,09	faible	Faible doublet; β' et β'' très étroites; $d\lambda = 0,22$; δ probablement négatif et très petit.

Groupe	λ	β_0	Intensité	Influence d'un champ longitudinal de 39 kgs à —190°
Rouge	654,3	0,27	forte	Pas de changement; mais $\delta = -0,09$.
	656,15	0,09	faible	Pas de changement; mais $\delta = -0,22$.
	656,55	0,11	»	Triplet; $\beta' = \beta'' = \beta''' = 0,09$; $d\lambda' = 0,18$, $d\lambda'' = 0,40$; $\delta = -0,11$.
	657,3	0,20	forte	Fort doublet; $\beta' = \beta'' = 0,09$; $d\lambda = 0,31$; $\delta = +0,09$.

2. *Plan de polarisation vertical.*

Groupe	λ	β_0	Intensité	Influence d'un champ longitudinal de 39 kgs à —190°
Vert				Pas examiné.
Vert jaunâtre	536,8	0,35	assez forte; un peu dégradée	Devient peut-être un peu plus étroite; pour le reste pas de changement.
	541,15	0,15	assez forte	Doublet; $\beta' = \beta'' = 0,09$; $d\lambda = 0,44$; $\delta = +0,11$.
	541,5	0,09	très faible	Semble devenir un peu plus forte; se confond d'ailleurs avec la composante à grande longueur d'onde du doublet précédent.
	—	—	—	Il se forme une faible raie; $\beta_{39} = 0,09$. Centre 541,9.
	542,4	0,11	faible dégradée	Semble devenir plus diffuse et se noyer dans l'ombre du triplet suivant.
	Ombre			
	542,8	0,13	assez forte	Triplet un peu diffus, symétrique; $\beta' = \beta''' = 0,13$; $\beta'' = 0,09$; $d\lambda' = d\lambda'' = 0,18$; $\delta = -0,07$. Une ombre entre les composantes et des deux côtés.
	543,85	0,09	faible	Rétrécie jusqu'à $\beta_{39} = 0,04$; $\delta = -0,11$.
	544,0	0,04	»	Elargie jusqu'à $\beta'_{39} = 0,09$; $\delta = -0,11$.
	544,3	0,04	»	Faible doublet; $\beta' = \beta'' = 0,04$; $d\lambda = 0,13$; δ probablement négatif et très petit.
	545,2	0,04	»	Doublet symétrique; $\beta' = \beta'' = 0,04$; $d\lambda = 0,35$; $\delta = +0,09$.
	545,8	0,09	assez forte	Doublet symétrique; $\beta' = \beta'' = 0,04$; $d\lambda = 0,22$; $\delta = +0,04$.

Groupe	λ	β_0	Intensité	Influence d'un champ longitudinal de 39 kgs à $-190°$
	650,0	Commencement d'une ombre		Fort doublet; $\beta' = 0{,}18$, $\beta'' = 0{,}22$; $d\lambda = 0{,}51$; $\delta = -0{,}14$ (par rapport à la bande 650,6). L'ombre a disparu.
	650,6	0,37	forte	
	651,8	0,09	assez faible	Paraît devenir moins nette et se noyer dans l'ombre du triplet suivant.
	Ombre			
	652,4	0,37	forte	Triplet très intense; $\beta' = 0{,}09$, $\beta'' = \beta''' = 0{,}18$; $d\lambda' = 0{,}31$, $d\lambda'' = 0{,}35$; $\delta = -0{,}06$. Une ombre entre les composantes et des deux côtés.
	Ombre			
Rouge	652,9	0,09	assez faible	Pas de changement; mais $\delta = -0{,}27$.
	653,75	0,18	assez forte	Rétrécie jusqu'à $\beta_{39} = 0{,}13$; $\delta = +0{,}07$.
	654,35	0,13	assez faible	Elargie jusqu'à $\beta_{39} = 0{,}13$; $\delta = -0{,}07$.
	656,5	0,15	forte	Doublet asymétrique; $\beta' = \beta'' = 0{,}13$; $d\lambda = 0{,}66$; $\delta = +0{,}04$.
	657,0	0,09	faible	Pas de changement; rien que $\delta = +0{,}27$.
	657,3	0,13	»	Pas de changement; rien que $\delta = +0{,}13$.
	658,2	0,15	forte	Triplet; $\beta' = \beta'' = \beta''' = 0{,}09$; $d\lambda' = 0{,}27$, $d\lambda'' = 0{,}22$; $\delta = +0{,}07$.

15. Décrivons en second lieu les observations dans un champ transversal.

Axe optique vertical, ⊥ direction du champ [et ⊥ direction des rayons]. Epaisseur traversée par les rayons 0,7 mm. Température $+18°$.

1. *Plan de polarisation horizontal.*

Groupe	λ	β_0	Intensité	Influence d'un champ transversal de 40 kgs à $+18°$
	520,4	0,18	assez faible	Doublet asymétrique; $\beta' = \beta'' = 0{,}09$; $d\lambda = 0{,}57$; composante à courte longueur d'onde un peu plus faible que l'autre; $\delta = -0{,}15$.
Vert	521,85	0,27	assez forte	Elargie jusqu'à $\beta_{40} = 0{,}35$; un peu d'éclaircissement au centre; $\delta = -0{,}04$.
	523,5	0,35	forte	Devient une ombre, $\beta_{40} = 0{,}62$, à noyau symétriquement placé, dont la largeur est 0,27; $\delta = -0{,}11$.

Groupe	λ	β_0	Intensité	Influence d'un champ transversal de 40 kgs à + 18°
Vert	525,0	0,33	assez forte	Doublet asymétrique; $\beta' = 0,22$, $\beta'' = 0,18$; $d\lambda = 0,46$; composante de petite longueur d'onde un peu plus forte que l'autre; $\delta = 0$.
	526,7	0,25	faible	Devient moins nette et s'elargit symétriquement jusqu'à $\beta_{40} = 0,34$.
Vert jaunâtre	544,4	0,09	assez faible	Probablement un doublet, $\beta' = \beta'' = 0,09$; $d\lambda = 0,26$; $\delta = 0$.
Rouge	654,35	0,27	forte	Rétrécie jusqu'à $\beta_{40} = 0,22$; $\delta = -0,09$.
	657,3	0,29	"	Doublet asymétrique; $\beta' = \beta'' = 0,09$; $d\lambda = 0,35$; comp. de petite longueur d'onde plus forte que l'autre $\delta = +0,13$.
				2. *Plan de polarisation vertical.*
Vert	520,4	0,18	forte	Pas de changement; rien que $\delta = -0,09$.
	520,9	0,18	"	Doublet; $\beta' = \beta'' = 0,09$; $d\lambda = 0,35$; $\delta = -0,04$.
	521,3	0,15	"	Se rétrécit de 0,09 du côté du violet.
	521,95	0,11	assez forte	Doublet asymétrique; $\beta' = 0,09$, β'' très étroite; $d\lambda = 0,13$; $\delta = -0,09$.
	523,5	0,25	forte	Doublet; $\beta' = \beta'' = 0,18$; $d\lambda = 0,48$; $\delta = -0,07$.
	524,0	0,18	assez forte	Devient plus diffuse.
	524,4	0,18	assez forte	Disparaît.
	525,0	0,25	faible	S'élargit symétriquement jusqu'à 0,38; devient plus diffuse.
Vert jaunâtre	541,3	0,18	faible assez	Perd de sa netteté } trop peu nette pour permettre une observation précise.
	542,9	0,20	faible	" "
	545,9	0,22	assez faible	Probablement un doublet; $\beta' = \beta'' = 0,09$; $d\lambda = 0,44$; $\delta = -0,04$.
Rouge	650,7	0,27	assez faible	Un peu renforcée; $\delta = -0,09$.
	652,5	0,31	forte	Triplet; $\beta' = \beta''' = 0,18$; $\beta'' = 0,09$; $d\lambda' = 0,40$, $d\lambda'' = 0,31$; $\delta = -0,04$. Ombre entre les composantes.
	653,8	0,18	assez faible	S'élargit d'environ 0,04 du côté du rouge.
	656,45	0,27	faible	Pas de changement; mais $\delta = -0,04$.
	658,3	0,27	faible	Rétrécie jusqu'à $\beta_{40} = 0,18$; devient moins nette; $\delta = -0,13$.

46. *Même position des axes.* Température —190°.
1. *Plan de polarisation horizontal.*

Groupe	λ	β_0	Intensité	Influence d'un champ transversal de 40 kgs à —190°
Vert	520,4	0,18	forte	Doublet asymétrique; $\beta' = \beta'' = 0,09$; $d\lambda = 0,48$; la composante de petite longueur d'onde un peu plus faible que l'autre $\delta = -0,04$.
	521,8	0,22	forte	Doublet asymétrique; $\beta' = 0,04$, $\beta'' = 0,09$; $d\lambda = 0,20$; composante de petite longueur d'onde un peu plus faible que l'autre; $\delta = -0,05$.
	523,5	0,40	forte; un peu de lumière au centre	Triplet; $\beta' = \beta''' = 0,09$; $\beta'' = 0,18$; $d\lambda' = 0,22$, $d\lambda'' = 0,31$; δ probablement négatif et très petit.
	524,9	0,18	forte	Doublet asymétrique; $\beta' = \beta'' = 0,13$; $d\lambda = 0,48$; composante de petite longueur d'onde plus forte que l'autre; δ probablement positif et très petit.
	526,5	0,18	assez faible	Elargie jusqu'à $\beta_{40} = 0,32$; devient moins nette; δ probablement négatif et très petit.
Vert jaunâtre	538,6	0,18	forte; un peu diffuse	Forment ensemble une bande, $\beta_{40} = 0,35$, dont le centre est à 538,6.
	539,0	0,13	"	
	Ombre			
	539,3	0,13	"	Doublet asymétrique; $\beta' = 0,13$, $\beta'' = 0,09$; $d\lambda = 0,51$; $\delta = +0,17$.
	—	—	—	Il se forme une bande peu nette; $\beta_{40} = 0,18$; centre à 540,1.
	540,95	0,31	assez forte, diffuse	Doublet assez diffus, symétrique; $\beta' = \beta'' = 0,13$; $d\lambda = 0,33$; $\delta = +0,12$.
	543,7	0,13	faible et diffuse	Disparaît.
	544,3	0,09	forte	Fort doublet symétrique; $\beta' = \beta'' = 0,09$; $d\lambda = 0,27$; $\delta = -0,04$.
	545,8	0,09	faible	Faible doublet symétrique; $\beta' = \beta'' = 0,04$; $d\lambda = 0,22$; $\delta = 0$.

Groupe	λ	β_0	Intensité	Influence d'un champ transversal de 40 kgs à —190°
Rouge	653,7	0,09	faible	Disparaît probablement.
	654,3	0,27	forte	Elargie jusqu'à $\beta_{40} = 0{,}44$; $\delta = -0{,}09$.
	656,15	0,09	faible	Non modifiée; rien que $\delta = -0{,}40$.
	656,55	0,11	"	Faible doublet symétrique; $\beta' = \beta'' = 0{,}09$; $d\lambda = 0{,}40$; $\delta = -0{,}24$.
	657,3	0,20	forte	Fort doublet symétrique; $\beta' = \beta'' = 0{,}09$; $d\lambda = 0{,}35$; $\delta = +0{,}04$.

47. *Plan de polarisation vertical.*

Vert	520,4	0,22	forte	Non modifiée; δ probablement négatif et très petit.
	520,9	0,18	"	Doublet; $\beta' = \beta'' = 0{,}09$; $d\lambda = 0{,}35$; $\delta = -0{,}09$.
	521,3	0,13	"	Doublet asymétrique; $\beta' = 0{,}13$; $\beta'' = 0{,}04$; $d\lambda = 0{,}27$; composante de petite longueur d'onde plus forte que l'autre; $\delta = +0{,}18$.
	521,9	0,04	"	Doublet asymétrique; $\beta' = 0{,}09$; $\beta'' = 0{,}04$; $d\lambda = 0{,}20$; composante de petite longueur d'onde plus forte que l'autre; $\delta = +0{,}05$.
	522,3	0,04	faible	Doublet; β' et β'' très étroites; $d\lambda = 0{,}13$; $\delta = -0{,}09$.
	—	—	—	Apparition d'un doublet; β' et β'' très étroites; $d\lambda = 0{,}13$; centre à 522,6.
	523,4	0,27	très forte; un peu de lumière au centre	Triplet; $\beta' = \beta''' = 0{,}13$; β'' très étroite; $d\lambda' = 0{,}24$, $d\lambda'' = 0{,}20$; $\delta = +0{,}04$.
	524,0	0,09	assez forte	Doublet; $\beta' = \beta'' = 0{,}04$; $d\lambda = 0{,}40$; $\delta = 0$.
	524,4	0,09	assez forte	Triplet asymétrique; $\beta' = \beta'' = \beta''' = 0{,}09$; $d\lambda' = 0{,}35$; $d\lambda'' = 0{,}27$; composante de petite longueur d'onde plus forte que les deux autres, $\delta = +0{,}09$.
	524,9	0,09	assez faible	Pas de changement; rien que $\delta = +0{,}09$.
Vert jaunâtre	536,8	0,35	assez forte un peu diffuse	Pas de changement.

Groupe	λ	β_0	Intensité	Influence d'un champ transversal de 40 kgs à —190°
	539,3	0,27	assez forte; très diffuse	Disparaît.
	540,2	0.18	faible, diffuse	Disparaît.
	541,15	0,15	assez forte	Rétrécie jusqu'à $\beta_{40} = 0{,}10$; $\delta = -0{,}11$.
	—	—	—	Une bande assez faible prend naissance; $\beta_{40} = 0{,}18$; centre à 541,9.
	542,4	0,11	faible et diffuse	Disparaît.
	Ombre			
Vert jaunâtre	542,8	0,13	assez forte	Doublet asymétrique; $\beta' = 0{,}09$, β'' très étroite; $d\lambda = 0{,}27$; $\delta = +0{,}04$; ombre entre les composantes; de même du côté du violet, largeur à peu près 0,18, jusqu'à 542,5.
	544,0	0,04	très faible	Disparaît.
	544,3	0,04	faible	Pas de changement; rien que $\delta = -0{,}27$.
	—	—	—	Un doublet prend naissance; $\beta' = \beta'' = 0{,}09$; $d\lambda = 0{,}40$; composantes assez faibles; centre à 545,25.
	545,8	0,09	assez forte	Doublet symétrique; $\beta' = \beta'' = 0{,}09$; $d\lambda = 0{,}22$; δ probablement positif et très petit.
	650,0	Comm. d'ombre		Forme une bande, $\beta_{40} = 0{,}40$; $\delta = -0{,}18$
	650,6	0,37	forte	(par rapport à la bande 650,6).
	651,8	Comm. d'ombre		Fort triplet symétrique; $\beta' = \beta''' = 0{,}18$; $\beta'' = 0{,}13$; $d\lambda' = d\lambda'' = 0{,}37$; $\delta = -0{,}11$
	652,4	0,37	forte	(par rapport à la bande 652,4). Ombre assez forte entre les composantes.
	652,9	Fin d'ombre		
Rouge	653,75	0,18	forte	Ne paraît pas modifiée.
	654,35	0,13	assez faible	Doublet symétrique; $\beta' = \beta'' = 0{,}09$; $d\lambda = 0{,}22$; $\delta = +0{,}07$.
	656,05	0,09	faible	Faible doublet symétrique; $\beta' = \beta'' = 0{,}04$; $d\lambda = 0{,}35$; $\delta = -0{,}07$.
	656,5	0,15	forte	N'est probablement pas modifiée.
	657,0	0,09	faible	Disparaît.
	657,3	0,13	faible	Disparaît.

Groupe	λ	β_0	Intensité	Influence d'un champ transversal de 40 kgs à —190°
Rouge	658,2	0,15	forte	Triplet symétrique; $\beta' = \beta''' = 0,04$, $\beta'' = 0,13$; $d\lambda' = d\lambda'' = 0,31$; δ probablement positif et très petit.

Sulfate d'erbium et d'yttrium $[(Er, Y)^2(SO^4)^3]$.

18. Ce produit impur, obtenu en enfermant des minéraux avec de l'acide sulfurique, contient, outre de l'erbium et de l'yttrium en proportion variable, assez bien de dysprosium et aussi de l'holmium; puis encore de petites quantités d'autres métaux terreux; il cristallise dans le système monoclinique. Commençons encore une fois par mentionner les expériences faites dans un champ longitudinal.

Plan des axes optiques ⊥ *direction du champ* [*et* ⊥ *direction des rayons*]; première bissectrice verticale; température —190°.

1. *Plan de polarisation horizontal.*

Groupe	λ	β_0	Intensité	Influence d'un champ longitudinal de 39 kgs à —190°
Vert	518,7	0,10	assez faible	Doublet asymétr.; $\beta' = 0,09$, β'' très étroite; $d\lambda = 0,22$; comp. de petite longueur d'onde plus forte que l'autre; $\delta = +0,07$.
	519,2	0,09	assez faible	Affaiblie; δ positif et petit (il se forme peut-être un faible triplet.)
	519,8	0,18	assez faible; un peu de lumière au centre	La moitié du côté du violet se déplace vers le violet et disparaît; l'autre moitié se renforce.
	—	—	—	Faible raie étroite surgissant dans le champ; centre à 520,05.
	520,4	0,10	assez forte	Pas de changement.
	520,75	0,09	assez forte	Doublet symétrique; $\beta' = \beta'' = 0,09$; $d\lambda = 0,22$; $\delta = -0,07$.
	521,4	très étroite	très faible	Disparaît.

Groupe	λ	β_0	Intensité	Influence d'un champ longitudinal de 39 kgs à —190°
Vert	521,65	très étroite	très faible	Disparaît.
	522,0	0,10	assez forte	Pas de changement; rien que $\delta = -0{,}09$.
	552,5	très étroite	faible	Paraît se fusionner avec la composante à courte longueur d'onde du triplet suivant.
	522,7	0,08	assez forte	Triplet symétr.: $\beta' = \beta''' = 0{,}09$, β'' très étroite; $d\lambda' = d\lambda'' = 0{,}24$; comp. moyenne faible, les deux autres assez fortes; δ peut-être positif et très petit.
	523,1	très étroite	faible	Affaiblie; $\delta = -0{,}09$.
	523,2	0,10	forte	Elargie jusqu'à $\beta_{39} = 0{,}14$; $\delta = +0{,}05$.

Encore trois autres bandes très faibles, qui n'ont pas été examinées.

Vert jaunâtre	536,1	0,09	assez faible	Doublet asymétr.; $\beta' = 0{,}04$, β'' très étroite; $d\lambda = 0{,}20$; comp. de courte longueur d'onde plus forte que l'autre; $\delta = -0{,}24$.
	536,65	Comm. d'ombre		Doublet symétrique; $\beta' = \beta'' = 0{,}09$; $d\lambda = 0{,}22$; $\delta = -0{,}07$ (par rapport à la bande 536,9); ombre entre les composantes.
	536,9	0,16	assez forte	
	537,15	très étroite	faible	Se fusionne avec la composante du triplet suivant qui a la plus petite longueur d'onde; δ positif.
	537,35	0,04	"	Triplet asymétrique; $\beta' = 0{,}13$ (confondue avec la bande 537,15 en champ nul) β'' et β''' très étroites; $d\lambda' = 0{,}20$, $d\lambda'' = 0{,}09$; δ probablement négatif et très petit.
	537,9	0,07	assez faible	Paraît se rétrécir jusqu'à $\beta_{39} = 0{,}04$; $\delta = +0{,}11$ [1]).
	538,1	0,07	très faible	Notablement plus étroite; $\delta = +0{,}22$ [1]).
	541,9	0,09	assez forte	Doublet asymétrique; $\beta' = 0{,}04$, β'' très étroite; composante de petite longueur d'onde plus faible que l'autre; $\delta = -0{,}10$.
	542,45	0,07	a. faible	Devient plus large et plus diffuse.
	543,05	0,09	"	Doublet symétrique; $d\lambda = 0{,}22$.
	543,65	0,09	"	Ne change pas.

[1]) Ici les rapports sont probablement plus compliqués, mais il fut impossible de l'observer avec certitude.

Groupe	λ	β_0	Intensité	Influence d'un champ longitudinal de 39 kgs à —190°
Rouge	653,1	0,15	forte un peu diffuse	Triplet; $d\lambda' = 0{,}18$, $d\lambda'' = 0{,}27$; composante moyenne forte; les deux autres plus faibles; ombre entre les composantes.
	653,7	Comm. d'ombre		Ne paraît pas changée.
	653,8	0,10	forte	
	654,0	Fin de l'ombre		

49. 2. *Plan de polarisation vertical.*

Groupe	λ	β_0	Intensité	Influence d'un champ longitudinal de 39 kgs à —190°
Vert	518,7	0,10	assez forte	Doublet; $\beta' = 0{,}04$, β'' très étroite; $d\lambda = 0{,}24$; comp. de petite longueur d'onde plus forte que l'autre; $\delta = + 0{,}06$.
	519,2	0,09	assez faible (un peu plus forte que dans l'autre spectre)	Triplet asymétrique; β' et β''' très étroites, $\beta'' = 0{,}09$; $d\lambda' = 0{,}27$, $d\lambda''0{,}18$; $\delta = 0$.
	519,8	0,18	assez faible; un peu de lumière au milieu	Triplet asymétrique; $\beta' = \beta''' = 0{,}04$, β'' = très étroite; $d\lambda' = 0{,}24$, $d\lambda'' = 0{,}20$; comp. moyenne plus faible que les deux autres; $\delta = + 0{,}04$.
	520,4	0,10	assez forte	Pas de changement; rien que $\delta = + 0{,}04$.
	520,75	0,09	assez forte (un peu plus faible que dans l'autre spectre)	Devient une ombre; $\beta_{39} = 0{,}27$, diffuse; $\delta = - 0{,}13$.
	521,05	0,04	très faible	Un peu élargie.
	521,4	très étroite	très faible	Un peu élargie.
	521,65	très étroite	faible	Un peu moins nette.
	522,0	0,10	„	Moins nette.
	522,3	très étroite	très faible	Pas de changement.

Groupe	λ	β_0	Intensité	Influence d'un champ longitudinal de 39 kgs à —190°
Vert	522,5	très étroite	faible	Paraît se confondre avec la composante de courte longueur d'onde du triplet suivant.
	522,7	0,08	assez forte	Triplet symétrique; $d\lambda' = d\lambda'' = 0,24$; comp. moyenne forte; les deux autres faibles; δ probablement positif et très petit.
	523,1	très étroite	faible	Affaiblie; $\delta = -0,09$.
	523,2	0,10	forte	Elargie jusqu'à $\beta_{39} = 0,14$; $\delta = +0,05$.
Vert jaunâtre	535,9	très étroite	très faible	Disparaît.
	536,2	0,09	faible	Doublet asymétrique; $\beta' = 0,09$, β'' très étroite; $d\lambda = 0,27$; composante de petite longueur d'onde plus forte que l'autre; $\delta = -0,13$.
	536,65	Comm. d'ombre		Doublet; $\beta' = \beta'' = 0,09$; $d\lambda = 0,27$; $\delta = -0,05$ (ce doublet est plus faible que dans l'autre spectre).
	536,9	0,16	assez forte	
	537,2	très étroite	très faible	Se fusionne avec la comp. de petite longueur d'onde du doublet suivant; δ positif.
	537,5	0,20	assez forte	Doublet; $\beta' = 0,09$, $\beta'' = 0,04$; $d\lambda = 0,29$; $\delta = 0$; du côté du violet une ombre, provenant sans doute de la fusion avec la raie existant à 537,2 hors du champ.
	538,1	0,35	faible	Pas examinée.
	538,35	très étroite	très faible	Elargie jusqu'à $\beta_{39} = 0,13$; $\delta = -0,07$.
	541,2	très étroite	très faible	Renforcée.
	541,6	très étroite	excess.[1]) faible	Renforcée; $\delta = -0,18$.
	541,9	0,09	assez faible	Doublet asym.; $\beta' = 0,04$, β'' très étroite; $d\lambda = 0,11$; composante de courte longueur d'onde plus faible que l'autre; les deux comp. plus faibles que dans l'autre spectre.
	542,5	0,07	très faible	Probablement élargie et moins nette.

[1]) Il n'est pas tout à fait certain que cette raie existe dans un champ nul; il se peut que la raie 541,4 prenne naissance dans le champ.

Groupe	λ	β_0	Intensité	Influence d'un champ longitudinal de 39 kgs à —190°
Vert jaunâtre	543,05	0,09	très faible	Probablement un doublet symétrique; $d\lambda = 0{,}22$.
	543,65	0,09	très faible	Probablement pas de changement.
Rouge	653,15	0,12	assez faible	Peut-être un triplet, en tout cas beaucoup plus faible que dans l'autre spectre.

50. Communiquons maintenant les observations en champ transversal.

Plan des axes ‖ *direction du champ* [*et* ⊥ *direction des rayons*]; *première bissectrice verticale*. Température —190°.

1. *Plan de polarisation horizontal.*

Groupe	λ	β_0	Intensité	Influence d'un champ transversal de 40 kgs à —190°
Vert	518,7	0,10	assez faible	Affaiblie et plus étroite; $\delta = -0{,}05$.
	519,2	0,09	assez faible	Triplet asymétrique; $\beta' = 0{,}04$, β'' et β''' très étroites; $d\lambda = 0{,}22$, $d\lambda'' = 0{,}25$; $\delta = -0{,}04$
	519,8	0,18	assez faible; un peu de lumière au milieu	Triplet asymétrique; $\beta' = 0{,}04$, β'' et β''' très étroites; $d\lambda' = 0{,}29$, $d\lambda'' = 0{,}18$; $\delta = +0{,}06$.
	520,4	0,10	assez forte	Devient une ombre peu nette, $\beta_{40} = 0{,}18$ $\delta = -0{,}04$.
	520,75	0,09	assez forte	Triplet symétrique; $\beta' = \beta''' = 0{,}05$, β'' très étroite; $d\lambda' = d\lambda'' = 0{,}175$.
	521,05	0,04	très faible	Disparaît.
	521,65	très étroite	très faible	Disparaît.
	522,0	0,10	assez forte	Devient une ombre peu nette; $\beta_{40} = 0{,}18$; $\delta = 0$.
	522,3	très étroite	très faible	Disparaît.
	522,5	très étroite	faible	Disparaît.

Groupe	λ	β_0	Intensité	Influence d'un champ transversal de 40 kgs à —190°
Vert	522,7	0,08	assez forte	Doublet; $\beta' = 0{,}05$, β'' très étroite; $d\lambda = 0{,}27$; comp. de petite longueur d'onde plus forte que l'autre; $\delta = +0{,}10$.
	523,1	très étroite	assez forte	Disparaît.
	523,2	0,10	forte	Pas de changement.
	523,8	0,09	faible	Disparaît.
	deux bandes très faibles (non mesurées)			Disparaissent.
Vert jaunâtre	536,1	0,09	assez faible	Doublet asymétr.; β' très étroite, $\beta'' = 0{,}04$; $d\lambda = 0{,}28$; composante de petite longueur d'onde plus faible que l'autre; $\delta = -0{,}08$.
	536,65	Comm. d'ombre		Doublet symétrique; $\beta' = \beta'' = 0{,}09$; $d\lambda = 0{,}18$; $\delta = -0{,}15$ (par rapport à la bande 536,9); faible ombre entre les composantes.
	536,9	0,16	assez forte	
	537,15	très étroite	faible	Un peu renforcée.
	537,35	0,04	faible	Doublet asym.; $\beta' = 0{,}09$, β'' très étroite; $d\lambda = 0{,}16$; comp. de petite longueur d'onde notablement plus forte que l'autre; $\delta = +0{,}06$.
	537,9	0,07	assez faible	Renforcée; élargie jusqu'à $\beta_{40} = 0{,}10$; $\delta = +0{,}08$.
	538,1	0,07	très faible	Pas de changement; rien que $\delta = +0{,}22$.
	541,9	0,09	assez forte	Doublet asymétrique; $\beta' = 0{,}07$, $\beta'' = 0{,}04$; $d\lambda + 0{,}23$; composante de petite longueur d'onde plus forte que l'autre; $\delta = -0{,}05$.
	542,45	0,07	assez faible	Triplet; β', β'' et β''' très étroites; $d\lambda' = 0{,}23$; $d\lambda'' = 0{,}24$; les comp. sont sensiblement de même force; $\delta = +0{,}04$.
	543,05	0,09	assez faible	Rétrécie symétriquement jusqu'à $\beta_{40} = 0{,}05$.
	543,65	0,09	assez faible	Doublet; β' et β'' très étroites; $d\lambda = 0{,}31$; composante faible, mais nette; $\delta = -0{,}04$.

Groupe	λ	β_0	Intensité	Influence d'un champ transversal de 40 kgs à —190°
	650,3	0,26	faible	Pas de changement.
	652,0	0,18	"	Doublet asymétrique; β' et β'' très étroites; $d\lambda = 0,31$; comp. de petite longueur d'onde plus forte que l'autre; $\delta = -0,11$.
	653,1	0,15	forte; un peu diffuse	Triplet asymétrique; $\beta' = 0,08$, β'' très étroite; $\beta''' = 0,03$; $d\lambda' = 0,11$, $d\lambda'' = 0,43$; $\delta = 0$.
	653,7	Comm. d'ombre		Du côté du violet une comp. se détache à une distance 0,23 de la bande en champ nul; pour le reste pas de changement.
Rouge	653,8	0,10	forte, nette	
	654,0	Fin de l'ombre		
	654,8	0,10	assez faible	Doublet asymétrique; $\beta' = 0,09$, $\beta'' = 0,13$; $\delta\lambda = 0,46$; $\beta = -0,19$.
	655,6	0,18	faible	Devient moins nette.
	656,3	0,18	très faible	Elargie jusqu'à $\beta_{40} = 0,27$; $\delta = +0,13$.
	657,4	0,13	faible	Doublet très faible; $\beta' = \beta'' =$ très étroite; $d\lambda = 0,13$; $\delta = +0,09$.
	659,3	0,18	"	Disparaît.

51. 2. *Plan de polarisation vertical.*

	518,7	0,10	assez faible	Affaiblie et rétrécie; $\delta = -0,05$.
	519,2	0,09	assez forte	Doublet un peu diffus; $\beta' = 0,06$, $\beta'' = 0,08$; $d\lambda = 0,26$; $\delta = -0,11$.
	519,8	0,18	assez faible; un peu de lumière au centre	Doublet asymétrique; $\beta' = 0,04$, β'' très étroites; $d\lambda = 0,29$; $\delta = -0,09$.
Vert	520,4	0,10	assez forte	Devient une ombre diffuse, $\beta_{40} = 0,18$, un peu plus forte que dans l'autre spectre; $\delta = -0,04$.
	520,75	0,09	assez faible	Triplet symétrique; $\beta' = \beta''' = 0,05$, β''' très étroite; $d\lambda' = d\lambda'' = 0,175$.
	521,05	0,04	faible	Disparaît.
	521,65	très étroite	"	Disparaît.
	522,0	0,10	"	Devient une ombre très diffuse; $\beta_{40} = 0,18$; $\delta = 0$.

Groupe	λ	β_0	Intensité	Influence d'un champ transversal de 40 kgs à —190°
Vert	522,3	très étroite	très faible	Disparaît.
	522,5	très étroite	faible	Disparaît.
	522,7	0,08	assez forte	Doublet; $\beta' = 0{,}05$, β'' très étroite; $d\lambda = 0{,}27$; comp. de petite longueur d'onde plus forte que l'autre; toutes deux plus fortes que dans l'autre spectre; $\delta = +0{,}10$.
	523,1	très étroite	assez forte	Disparaît.
	523,2	0,10	forte	Pas modifiée.
	523,8	0,09	assez forte	Très diffuse, à peine encore visible.
		deux bandes très faibles (pas mesurées)		Disparaissent.
Vert jaunâtre	535,9	très étroite	très faible	Disparaît.
	536,1	0,09	faible	Doublet asymétr.; β' très étroite, $\beta'' = 0{,}04$; $d\lambda = 0{,}28$; composante de petite longueur d'onde plus faible que l'autre; $\delta = -0{,}08$.
	536,65	Comm. d'ombre		Doublet asymétrique; $\beta' = \beta'' = 0{,}09$; $d\lambda = 0{,}18$; composante de petite longueur d'onde plus faible que l'autre; $\delta = -0{,}15$ (par rapport à la bande 536,9).
	536,9	0,16	assez forte	
	537,15	très étroite	très faible	Disparaît.
	537,5	0,20	assez forte	Doublet asymétr.; $\beta' = 0{,}09$, β'' très étroite; $d\lambda = 0{,}16$; comp. de petite longueur d'onde plus forte que l'autre; toutes deux plus fortes que dans l'autre spectre; $\delta = +0{,}06$.
	538,1	0,35	faible, diffuse	S'élargit de 0,09 du côté du rouge (peut-être un triplet avec une ombre entre les composantes).
	541,9	0,09	assez faible	Quadruplet symétrique; $d\lambda' = 0{,}18$, $d\lambda'' = 0{,}23$, $d\lambda''' = 0{,}18$; comp. intérieure assez forte, l'autre faible; $\delta = -0{,}05$.

Groupe	λ	ρ_0	Intensité	Influence d'un champ transversal de 40 kgs à $-190°$
Vert jaunâtre	542,45	0,07	très faible	Triplet; ρ', ρ'' et ρ''' très étroites; $d\lambda' = 0,23$, $d\lambda'' = 0,24$; les deux comp. du côté des petites longueurs d'onde faibles, la troisième très faible; $\delta = +0,04$.
	543,05	0,09	très faible	Renforcée et rétrécie symétriquement jusqu'à $\rho_{40} = 0,05$.
	543,65	0,09	très faible	Disparaît.

Quelques faibles bandes qui n'ont pas été examinées.

Rouge	651,95	0,09	assez forte	Pas de changement.
	—	—	—	Il se forme dans le champ une raie faible et étroite; centre à 652,35.
	653,15	0,12	assez faible	Pas de changement.
	653,8	0,10	forte	Du côté du violet il se détache une comp. (plus faible que dans l'autre spectre) à une distance de 0,23 de la bande 653,8 dans un champ nul; pour le reste pas de changement.
	654,0	Fin de l'ombre		
	654,8	0,08	assez faible	Faible doublet; ρ' et ρ'' très étroites; $d\lambda = 0,27$; δ probablement $= -0,02$.
	657,4	0,09	faible	Pas de changement.

Nitrate d'erbium $[Er(NO^3)^3.\ 6\,H^2O]$.

52. En évaporant la solution jusqu'à siccité on obtient ce sel également comme une masse transparente *amorphe*, dont le spectre d'absorption fait voir plusieurs bandes étroites, mais n'offre rien de bien intéressant. De l'*hexahydrate* cristallisé dans le système monoclinique, très hygroscopique, nous avons examiné des plaques ayant en moyenne 0,6 mm. d'épaisseur, et parallèles aux deux axes optiques. Les bandes étaient plus fines que dans toutes les autres préparations examinées jusqu'ici. Nous n'avons examiné qu'à la lumière *naturelle* et uniquement en champ longitudinal.

Groupe	λ	β_0	Intensité	Influence d'un champ longitudinal de 39 kgs à —190°
Vert	516,4	0,17	—	Elargissement (pas mesuré).
	517,2	0,13	—	Quadruplet; $\beta'' = 0{,}12$; $\beta''' = 0{,}15$; β' et β'''' très fines; $d\lambda' = 0{,}08$, $d\lambda'' = 0{,}27$, $d\lambda''' = 0{,}008$; δ petite valeur négat.
	517,6	—	très faible	N'est plus visible.
	518,0	0,06	—	Système de raies très compliqué, qui n'a pas pu être déchiffré.
	518,3	0,11	—	
	518,6	0,07	—	
	519,1	0,10	—	Doublet.
	519,7	0,16	—	Quadruplet asymétrique; $\beta'' = 0{,}11$, $\beta''' = 0{,}135$; β' et β'''' très fines; $d\lambda' = 0{,}07$, $d\lambda'' = 0{,}255$. $d\lambda''' = 0{,}13$; $\delta = -0{,}05$.
	520,2	0,17	—	Doublet asymétrique; $\beta' = 0{,}05$, β'' très étroite; $d\lambda = 0{,}175$.
	520,7	0,14	--	Triplet asymétrique (ou doublet avec satellite du côté du violet).
	521,3	0,11	—	Quadruplet asymétrique; 1. comp. assez forte, 2. et 3 pl. fortes, 4. faible.
Vert jaunâtre	534,8	0,13	faible	Elargissement et diminution de netteté.
	535,5	0,13	—	Doublet asymétr.: du violet au rouge, d'abord ombre large de 0,29. puis forte comp. ($\beta' = 0{,}18$) à 535,33, puis une ombre, enfin faible comp. peu nette ($\beta'' = 0{,}26$) à 535,8.
	Ombre [1])			
	535,8	0,09	—	
	536,95	—	faible satellite	Triplet dans le 1er ordre: $\beta' = 0{,}10$, $\beta'' = 0{,}05$; $\beta''' = 0{,}07$.
	537,15	0,05		Les milieux des deux premières comp. sont déplacés resp. de 0,44 et 0,14 vers le violet, ceux de la troisième de 0,05 vers le rouge, par rapport à la bande 537,15 en champ nul. — Dans le 2d ordre la décomposition est plus nette: 536,95 donne un doublet symétr. ($d\lambda = 0{,}44$); 537,15 un doublet asym.

[1]) Dans les lamelles cristallines un peu épaisses c'est une forte bande.

Groupe	λ	ρ_0	Intensité	Influence d'un champ longitudinal de 39 kgs à —190°
Vert jaunâtre	537,35	étroite	faible satellite	Triplet: $\rho' = 0{,}08$, $\rho'' = 0{,}08$, $\rho''' = 0{,}10$; le milieu de la première comp. est déplacé de 0,02 vers le violet, ceux des deux autres de 0,07 et 0,34 vers le rouge, par rapport à la bande 537,6 en champ nul.
	537,6	0,06	—	
	537,8	étroite	satellite	
	538,5	étroite	faible	Doublet.
	539,15	0,09	—	Doublet symétr.; $\rho' = \rho'' = 0{,}08$; $d\lambda = 0{,}30$; une ombre du côté du violet où il y a peut-être une troisième comp.; $\delta = -0{,}03$.
	539,7	0,08	—	Sextuplet asymétrique, dont les quatre comp. externes sont étroites et faibles, les internes fortes; $\rho''' = 0{,}06$, $\rho'''' = 0{,}03$; $\delta = 0$; les distances sont $d\lambda = 0{,}41$, $d\lambda' = 0{,}045$, $d\lambda'' = 0{,}05$, $d\lambda''' = 0{,}11$, $d\lambda'''' = 0{,}17$, $d\lambda''''' = 0{,}035$. Les deux comp. ayant la plus petite longueur d'onde sont reliées par une ombre.
	540,3	0,07	—	Bande diffuse, large de 0,22, dans laquelle nous n'avons pas reconnu des raies avec certitude; pourrait être néanmoins un triplet. $\delta = -0{,}03$.
	540,8	0,07	—	Quadruplet asymétrique; les trois comp. du violet assez fortes, la quatrième faible. $d\lambda' = d\lambda'' = d\lambda''' = 0{,}18$.
Rouge	640,3	—	—	Doublet asymétrique.
	640,9	—	—	Doublet asymétrique.
	642,2	0,09	—	Doublet: ρ' étroite; $\rho'' = 0{,}11$; $d\lambda = 0.09$; $\delta = +0{,}135$. Peut-être encore une composante du côté du rouge.
	642,8	0,11	—	Triplet: ρ' et ρ''' étroites, $\rho'' = 0{,}125$; $d\lambda' = 0{,}11$; $d\lambda'' = 0{,}16$; $\delta = +0{,}06$.
	650,5	0,09	diffuse	Elargissement: $\rho_{39} = 0{,}35$, $d\rho = 0{,}26$ (peut-être un quadruplet).
	651,3	0,09	diffuse	Elargissement: $\rho_{39} = 0{,}40$, $d\rho = 0{,}31$.

Nitrate d'erbium et de magnésium [$2\,Er(NO^3)^3 . 3\,Mg(NO^3)^2 . 24\,H^2O$].

53. Dans une préparation *amorphe*, obtenue par évaporation à siccité, de 10 mm. d'épaisseur, nous avons observé les groupes suivants.

Groupe vert: à 18° trois fortes bandes 516,9 à 517,2, 517,7—519,5. 520,5—521,7. A —190° ce groupe se résolvait comme suit: 513,8—514,0. 514,8—514,9, 515,1—517,7, 516,3—517,2, 517,7—519,3, 520,1 (faible raie), 521,0 à 521,8.

Le groupe rouge présente à —190° un grand nombre de doublets caractéristiques, p. ex. 641,4 et 642,6; 643,7 et 645,6; 647,7 et 649,4. A 18° on ne voit rien de ces raies.

Tout le spectre visible de ce sel comprend environ 40 bandes et raies, en partie si faibles qu'elles disparaissent lorsque l'épaisseur traversée par la lumière est trop petite.

Preparations vitreuses d'erbium. Nous avons obtenu du borax à l'erbium en fondant du borax anhydre avec 15 à 20 % d'oxyde d'erbium; c'est une masse amorphe, jaune, transparente. Ici le refroidissement n'a pas une influence aussi considérable.

Le groupe vert offre à 18° trois bandes 516,9—517,2, 518,0—519,1, 520,6—522,2. A —190° les situations sont 516,6 à 517,0, 517,8—519,0, 520,4—522,4 (peut être une bande double).

Du verre d'erbium nous a été fourni par la firme Schott & Gen. (V.S. 5257; il contient d'après l'indication 2 % B^2O^3, 58,5 % SiO^2, 7,5 % Na^2O, 12 % K^2O, 10 % ZnO et 10 % Er^2O^3. Il offre quelques bandes étroites, mais pas très nettes.

Le groupe vert comprenait à 18°: 517,0—517,3, 517,8, 518,4—518,9, 519,1, 520,0—520,2, 521,1—521,8. A —190° les situations étaient 516,5—517,2, 517,9, 518,2—518,6, 519,0, 519,8 à 520,0, 521,0—521,2, 521,8—522,3.

Le groupe rouge offre à 18° deux faibles bandes: 650,0—654,0 et 656,4—661,1. A —190° ce sont de faibles raies 648,9, 651,6, 655,5, 657,6.

VI. *Septième série paramagnétique.*

54. *Sulfate de potassium et d'uranyle* [$UO^2K^2(SO^4)^2 + 2\,H^2O$]. Une lamelle rhombique, contenant les deux axes optiques, épaisse de 0,7 mm., fut examinée à —190°, en lumière naturelle, dans un champ longitudinal d'environ 40 kgs. Les bandes bien connues y paraissaient beaucoup plus nombreuses et plus étroites que pour le nitrate, e. a.

487,8, 488,2, 488,8 et 490,5 dans le bleu. Il est vrai que dans le champ ces bandes semblaient perdre un peu de leur netteté, mais le phénomène était douteux et l'élargissement ne dépassait certainement pas 0,02 $\mu\mu$. Les nombreuses bandes dans le violet ne manifestaient pas la moindre influence du champ.

Nitrate d'uranyle [$UO^2(NO^3)^2 + 6\ H^2O$]. Nous avons examiné une lamelle monoclinique de 2 mm. d'épaisseur. Dans le bleu, il y avait à 18° deux bandes peu nettes 467,5—471,6 et 484,9—488,0; à —190° il y avait une forte bande 467,9—469,7 (probablement complexe), une ombre jusqu'à 470,3; une bande bien nette 484,5—484,9, puis une ombre; une bande 485,3—485,7 et une ombre jusqu'à 486,3.

Résumé des principaux résultats.

Les résultats généraux des recherches précédentes, purement expérimentales, ont déjà été mentionnés dans les §§ 6 à 10.

Les combinaisons présentant une absorption sélective caractéristique appartiennent aux séries paramagnétiques d'ordre impair du système naturel.

En général l'effet Zeeman ne paraît pas être indépendant de la température ni de l'anion.

L'effet se présente dans une mesure particulièrement forte dans les solutions solides diluées cristallines, ainsi qu'on le constate pour mainte pierre précieuse et maint minéral rare.

Les valeurs de $\frac{d\lambda}{\lambda^2}$ varient notablement, mais sont de l'ordre de 10 cm^{-1} pour les champs que nous avons employés (environ 40 kgs). Le rouge et l'orangé se prêtent le mieux à l'observation.

Plusieurs sels doubles de chrome et de potassium offrent à — 190° des élargissements des bandes dans des champs intenses.

Les bandes d'absorption rouges du rubis se décomposent, dans des champs longitudinaux et transversaux, en triplets ou en quadruplets suivant l'orientation.

Les bandes de fluorescence correspondantes se comportent tout à fait de la même façon, à l'état de polarisation près.

Les combinaisons de terres rares, particulièrement les nitrates, nous ont fourni les plus nombreux exemples d'effets Zeeman typiques.

Sommaire.

Introduction, p. 87. — I. Dispositif expérimental, p. 90. — II. Résultats généraux, p. 94. — III. Première série paramagnétique, p. 100. — IV. Troisième série paramagnétique, p. 101; composés du chrome, p. 101; rubis, p. 104; autres combinaisons, p. 116. — V. Cinquième série paramagnétique, p. 117; sulfate de praséodyme, p. 120; sulfate de néodyme, p. 120; nitrate de néodyme, p. 122; nitrate de néodyme et de magnésium, p. 126; nitrate de néodyme et de manganèse, p. 127; nitrate de néodyme et de nickel, p. 129; bastnaesite, p. 130; sulfate de samarium, p. 132; hussakite, p. 133; sulfate d'erbium et d'yttrium, p. 143; nitrate d'erbium, p. 151; nitrate d'erbium et de magnésium, p. 154. — VI. Septième série paramagnétique, p. 154. — Résumé des principaux résultats, p. 155.

Berlin, „Bosscha-Laboratorium".

SUR LES COURANTS DU NERF VAGUE

PAR

W. EINTHOVEN, [1]

AVEC LE CONCOURS DE MM. A. FLOHIL ET P. J. T. A. BATTAERD.

Les courants du nerf vague ont déjà été étudiés par LEWANDOWSKY [2]) et plus tard par ALCOCK et SEEMANN [3]). Alors que le premier auteur s'est servi à cet effet d'un galvanomètre de DEPREZ-D'ARSONVAL, les deux autres ont fait principalement usage d'un électromètre capillaire.

Mais, comme le galvanomètre à corde, [4]) mieux que les deux instruments susmentionnés, permet d'examiner le développement d'électricité dans un nerf vivant, nous avons fait nos recherches à l'aide de cet appareil de mesure, dans l'espoir de découvrir des phénomènes qui pourraient étendre nos connaissances relatives au fonctionnement de ce nerf. Notre espoir n'a pas été deçu.

A part quelques divergences, les résultats de LEWANDOWSKY et ALCOCK et SEEMANN sont d'accord sur ce point, que pendant la dilatation des poumons il se manifeste une oscillation négative du courant de démarcation du nerf vague. L'examen au galvanomètre à corde a en premier lieu pleinement confirmé ce résultat, mais il a fait connaître en outre

---

[1]) Au sujet de ces recherches, qui ont été faites en partie au commencement de 1906, j'ai déja fait une courte communication dans mon discours rectoral (Leyde, 8 févr. 1906, p. 18.)

[2]) MAX LEWANDOWSKY, Ueber Schwankungen des Vagusstromes bei Volumänderungen der Lunge. PFLÜGER's *Arch. f. d. ges. Physiol.*, 73, 288, 1898.

[3]) N. H. ALCOCK & JOHN SEEMANN, Ueber die negative Schwankung in den Lungenfasern des Vagus. PFLÜGER's *Arch. f. d. ges. Physiol.*, 108, 426, 1905.

[4]) Voir ces *Archives*. (2), 6, 625, 1901; 9, 186, 1904; 10, 137, 1905; 10, 414, 1905.

une autre source encore d'excitations du nerf vague, résidant dans le fonctionnement du cœur.

Méthode.

Nous communiquerons ici principalement les expériences faites sur des chiens. [1])

Chez un chien anesthésié nous avons mis le nerf vague à nu sur une grande étendue, dans le cou, et nous l'avons sectionné tout près de la tête. Le courant est pris à l'extrémité périphérique du nerf par l'intermédiaire d'une paire d'électrodes impolarisables, dont l'une est appliquée contre la section transversale, l'autre contre la surface longitudinale, la portion du nerf comprise entre les électrodes ayant environ 1,5 cm. de longueur.

Tandis que le courant de démarcation du nerf est compensé de la façon ordinaire, les électrodes sont reliées au galvanomètre de telle façon, qu'une diminution du courant de démarcation, ou un courant d'action, fait dévier vers le haut l'image de la corde.

Dans le système de coordonnées rectangulaires, photographié en même temps que les mouvements de l'image de la corde, la distance des abscisses est partout la même, 1,0033 mm., mais la distance des ordonnées varie d'une plaque à une autre, parce que nous n'avons pas mis un bien grand soin à obtenir une vitesse de déplacement déterminée de la plaque sensible. Mais cela ne diminue évidemment en rien la confiance que l'on peut avoir dans la précision de la mesure des durées, qui dépend uniquement de la vitesse de rotation du disque à rayons.

Nous avons donné à la plaque une vitesse de déplacement relativement faible. Pour toutes les figures que nous avons reproduites, la distance entre deux ordonnées successives est de 0,2 sec.; et cette donnée est très précise et s'écarte à peine de 0,1% de la valeur exacte, — sauf à quelques endroits, revenant régulièrement, où des rayons se sont accidentellement déplacés. Les courbes d'étalonnage, au bout des photogrammes, ont été obtenues en remplaçant le nerf avec les électrodes par une résistance de même grandeur, empruntée à un rhéostat, et en introduisant subitement dans le circuit une différence de potentiel constante.

Nous avons généralement enregistré, en même temps que les oscilla-

[1]) Nous communiquerons plus tard les expériences faites sur des chats et des lapins. Voir aussi les considérations à la fin de ce travail.

tions du courant du nerf vague, les mouvements respiratoires et le pouls de l'animal soumis à l'expérience, ce qui fait que l'on trouve sur plusieurs des photogrammes reproduits, outre la ligne de repère *s* placée au bas, trois autres courbes encore. La courbe supérieure *v* donne les mouvements de l'image de la corde; puisqu'elle exprime les oscillations du courant du nerf vague, nous l'appellerons „électrovagogramme;" la courbe du milieu *p* est le pneumogramme et l'inférieure *c* est le sphygmogramme de l'artère crurale. [1])

Pour obtenir le pneumogramme, nous avons fait subir au chien la trachéotomie, et nous l'avons fait respirer dans une grande bouteille fermée de 66 l. de capacité. La bouteille était reliée par un tube en caoutchouc à un tambour enregistreur de Marey, donnant de la façon ordinaire les variations de pression dans la bouteille, et disposé de telle façon que le levier traçait une raie noire bien nette sur la plaque sensible. Comme la membrane de caoutchouc du tambour était tournée vers le bas, chaque inspiration de l'animal était indiquée par un relèvement, chaque expiration par un abaissement dans le pneumogramme.

Pour tracer la courbe des pulsations cardiaques, une partie de l'artère crurale fut mise à nu et pincée d'une façon convenable entre une base fixe et la membrane de caoutchouc d'un tambour explorateur. Celui-ci était relié par un tube à un second tambour enregistreur, dont le levier se trouvait immédiatement au-dessous du précédent et traçait une nouvelle ligne sur la plaque sensible.

Nous avons à prouver maintenant que les ondulations de la courbe, que nous avons appelée électrovagogramme, ne peuvent provenir que des courants électriques développés dans le nerf même. En général, pour expliquer ces ondulations ou le mouvement de la corde qui les trace, il faudrait encore songer à deux causes possibles. En premier lieu, des mouvements éventuels des électrodes ou de petits déplacements du nerf pourraient occasionner un courant électrique, par lequel les indications du galvanomètre perdraient de leur valeur; en second lieu, on ne doit pas perdre de vue que dans le corps de l'animal il y a d'autres sources d'électricité encore que le fonctionnement du nerf à examiner. Il se pourrait que

[1]) Les reproductions donnent en général une représentation défectueuse de la richesse des contrastes et de la finesse de dessin de nos photogrammes originaux. Voilà pourquoi je répète encore une fois, que je suis toujours prêt à envoyer des reproductions photographiques de mes négatifs à ceux qui s'y intéressent.

tout autre organe électroactif développât des courants électriques qui, en traversant le nerf vague, atteindraient le galvanomètre.

Cependant, nous pouvons démontrer avec une certitude suffisante que nos courbes ne sont pas troublées par les influences susmentionnées. Et tout d'abord la méthode que nous avons appliquée dans la dérivation des courants constitue une garantie suffisante.

Le chien et la planche sur laquelle il était attaché, ainsi que tous les appareils auxquels il était relié, à l'exception du galvanomètre, étaient électriquement isolés du sol, et la résistance d'isolement, mesurée à l'aide du galvanomètre, variait entre 10^{10} et 10^{11} ohms. Il y avait surtout quelque danger que l'isolement ne fût diminué, dans l'application de la respiration artificielle, par le système de tubes qui était fixé à la trachée-artère, et qui s'humectait intérieurement par la condensation de la vapeur d'eau de l'air expiré. Il se pourrait que la condensation de vapeur à chaque expiration et sa disparition à chaque inspiration produise une rupture intermittente de l'isolement, au point que le galvanomètre indique des variations de courant ayant par là même le rhythme des mouvements respiratoires.

Pour éviter cette difficulté nous avons introduit avec succès, entre la canule trachéenne et les autres tubes, une pièce intermédiaire en verre, que nous avons chauffée pendant toute la durée de l'expérience.

Les électrodes sur lesquelles reposait l'extrémité du nerf étaient fixées à des statifs peu sujets à des vibrations ou des trépidations, [1]) alors qu'une longue portion du nerf était rendue libre et pendait dans l'air, bien isolée du corps de l'animal. Cette partie du nerf pouvait être comparée avec une corde lâche, suspendue librement entre les électrodes et la région cervicale inférieure du chien; vers le milieu de l'anse ainsi formée, le nerf était soutenu par un crochet en verre, placé isolément sur la table d'opération, à peu pres de la façon décrite par ALCOCK et SEEMANN. [2]) La portion du nerf suspendue librement entre le crochet et le chien pouvait être agitée sans que le galvanomètre manifestât aucun écart. Ce n'est que lorsque le nerf était déplacé intentionnellement par rapport aux électrodes qu'un écart se produisait; or il est évident que dans nos expériences sur des chiens narcotisés et dormant tranquillement de pareils déplacements ne pouvaient pas se produire.

[1]) Au sujet de l'influence de la trépidation des électrodes, voir les considérations à la fin de ce travail.

[2]) *Loc. cit.*

La suspension libre dans l'air du long filament nerveux entre les électrodes et la région cervicale inférieure de l'animal, outre qu'elle évitait les influences mécaniques, présente encore un autre avantage. Elle prévient que des courants électriques, qui se développent dans divers organes de l'animal, ne se propagent à travers les électrodes et ne passent ainsi en partie à travers le galvanomètre. Nous songeons ici en particulier aux courants d'action du muscle cardiaque, qui nous permettent d'enregistrer, par une dérivation convenable, l'électrocardiogramme bien connu. On conçoit aisément qu' à travers cette portion du nerf vague du chien, longue de plusieurs centimètres, le galvanomètre ne saurait être sensiblement affecté par ces courants d'action. Avant que les dérivations de ces courants aient atteint les électrodes placées à l'extrémité du nerf, elles se sont certainement affaiblies plusieurs milliers de fois.

Afin de donner à nos conclusions toute la certitude possible, nous avons fait à diverses reprises l'expérience de vérification ordinaire. Le filament nerveux, librement suspendu dans l'air, fut ligaturé tout près des électrodes ou tué localement au moyen de deux ou trois gouttes d'ammoniaque, toutes les autres circonstances restant les mêmes. Le mouvement rhythmique de l'image de la corde cessait alors complètement.

On sait d'ailleurs que l'on peut annuler temporairement la conductibilité physiologique d'un nerf, p. ex. en le refroidissant fortement, ou encore en provoquant l'anelectrotonus d'une partie du nerf à l'aide d'un courant constant. Une pareille façon d'opérer présente cet avantage, qu'à la fin de la période où la conductibilité est supprimée la même portion du nerf peut servir à de nouvelles expériences. Nous nous permettrons d'attirer ici l'attention sur une méthode très simple de suppression de la conductibilité: elle consiste à tétaniser une portion du nerf par un courant d'induction. Si les courants tétanisants sont assez forts, la période de non-conductibilité peut atteindre 5 à 15 min. Nous avons souvent fait usage de cette méthode, et toujours avec le même résultat: pendant la période de suppression de la conductibilité physiologique l'image de la corde restait absolument tranquille.

Après tous ces développements nous pouvons considérer comme suffisamment prouvé, que les oscillations rhythmiques de l'électrovagogramme sont produites par des courants développés dans le nerf même. Ce sont les courants d'action du nerf vague, produits par les excitants rhythmiques, qui arrivent aux extrémités périphériques du nerf, dans lequel ils

sont lancés par les mouvements des poumons et les battements du cœur.

Résultats.

Examinons maintenant de plus près les courbes reproduites sur les planches ajoutées à ce travail. On y voit que l'électrovagogramme présente des oscillations dont le rhythme est double, et il résulte directement des figures que les ondes lentes correspondent aux mouvements respiratoires de l'animal, tandis que les ondes rapides présentent le même rhythme que les battements du cœur.

Comment se fait-il que les premiers observateurs n'aient pas remarqué les variations de courant synchrones avec les pulsations cardiaques? Il faut l'attribuer au fait que les instruments dont ils disposaient n'unissaient pas suffisamment la sensibilité à la rapidité des indications; ce qui fait que des variations de potentiel faibles et de courte durée n'ont pas pu se manifester.

Ce qu'il y a de plus remarquable, c'est que dans certains photogrammes ce sont les ondes respiratoires, dans d'autres les ondes cardiaques qui sont les plus grandes. Nous allons examiner tantôt la cause de cette différence; faisons d'abord quelques remarques relatives à la fig. 1 de la pl. I, où il n'y a que deux courbes, l'électrovagogramme *v* et le pneumogramme *p*.

Le courant vient du nerf vague de droite et la sensibilité du galvanomètre est réglée de telle façon, qu'un mm. en ordonnée correspond à une force électromotrice de 5 microvolts, ou à une intensité de courant de $3{,}3 \times 10^{10}$ amp. Cette dernière valeur est déduite de la force électromotrice et de la résistance du circuit contenant le galvanomètre, le nerf et les électrodes. La résistance du galvanomètre est connue, tandis que celle du nerf est mesurée à chaque expérience. Dans l'expérience de la fig. 1, pl. I, la résistance totale du circuit était de 15000 ohms.

Comme le chien avait les deux nerfs vagues sectionnés, ses mouvements respiratoires étaient profonds et peu fréquents: il y en avait à peu près 19 par minute. Dans le pneumogramme les pulsations cardiaques sont encore faiblement visibles, ainsi qu'on pouvait s'y attendre, et une mesure minutieuse de la courbe respiratoire apprend que pendant l'enregistrement la profondeur des mouvements respiratoires augmente un peu. On peut l'expliquer par une faible dyspnée provoquée par la respiration dans la bouteille. En dehors de la période d'enregistrement

le chien respire librement à l'air par sa canule trachéenne, mais, dès que l'enregistrement commence, le trachée est reliée à la bouteille, préalablement remplie d'air frais à l'aide d'un soufflet. Bien que la capacité de la bouteille soit de 66 l., l'influence de l'inspiration d'air déjà employé se fait bientôt sentir.

Dans ses relèvements et abaissements produits par les mouvements pulmonaires, l'électrovagogramme est à peu près parallèle au pneumogramme. On voit que les deux courbes descendent rapidement pendant l'inspiration et que la transition de l'inspiration à l'expiration est accusée subitement et à peu près simultanément pour les deux lignes; les deux lignes accusent d'ailleurs la pause qui existe entre chaque expiration et l'inspiration suivante.

Les ondes respiratoires atteignent une amplitude d'environ 10 mm. = 50 microvolts, et elles sont au moins dix fois plus hautes que les ondes cardiaques, dont l'amplitude atteint à peine 1 mm. Mais nous allons voir que cette valeur ne donne pas la mesure exacte des variations de potentiel qui se produisent réellement.

La fig. 2, pl. I, se rapporte à un chien où le courant a été pris au nerf vague de gauche. La tension de la corde a été augmentée pour réduire la sensibilité du galvanomètre, au point que 1 mm. en ordonnée correspond à une différence de potentiel de 22 microvolts, ou une intensité de courant de 17×10^{-10} amp.

On voit que les ondes respiratoires du vagogramme ont une amplitude plus faible que les ondes des pulsations cardiaques. Tandis que ces dernières sont particulièrement frappantes et atteignent environ 20 à 25 microvolts, les premières sont à peine sensibles à première vue. Mais si l'on joint les sommets des petites ondulations, on constate qu'au commencement du photogramme l'amplitude des longues ondes est de 0,2 à 0,3 mm., et à la fin même 0,6 mm., grandeurs qui correspondent à des différences de potentiel de 4,4 à 13,2 microvolts. L'augmentation d'amplitude des ondes respiratoires pendant la durée de l'expérience est causée par la dyspnée croissante du chien, qui est également accusée directement par les dimensions du pneumogramme.

Au bout du photogramme on voit deux courbes d'étalonnage. La préparation fut remplacée par une résistance de même grandeur, et une différence de potentiel de 200 microvolts fut intercalée dans le circuit. On voit que dans ces conditions l'image de la corde s'écarte de 9 mm., et la plus grande partie de l'écart est déjà effectuée au bout de 0,5 mm. ou 0,1 sec.

Demandons-nous maintenant pourquoi l'électrovagogramme de la fig. 2 diffère tant de celui de la fig. 1. A part les différences individuelles présentées pas les deux chiens examinés, et que l'on peut considérer comme d'importance secondaire, nous devons fixer spécialement l'attention sur deux causes. D'abord le galvanomètre n'est pas en état de reproduire exactement, en toutes circonstances, au point de vue de la forme et de la grandeur, les variations de potentiel vraies produites dans un nerf; en second lieu il y a des différences typiques, constantes, entre les électrogrammes des nerfs vagues de droite et de gauche.

Pour bien montrer les défauts du galvanomètre, nous avons enregistré successivement deux photogrammes, pour lesquels le courant provenait du même nerf et où toutes les autres circonstances expérimentales étaient les mêmes, sauf que pour le second photogramme la tension de la corde était diminuée. Il est vrai que par une diminution de la tension de la corde la sensibilité du galvanomètre est augmentée en proportion, mais en même temps la vitesse de l'écart diminue proportionnellement entres certaines limites. Ce qui fait que les variations rapides du courant ne sont plus exactement reproduites et sont rendues par des écarts trop petits.

Les photogrammes en question sont représentés par les figg. 3 et 4 de la pl. I; dans la fig. 3, 1 mm. en ordonnée correspond à 17, dans le fig. 4 à 2,7 microvolts. Comme dans les deux expériences la résistance du circuit était de 11800 ohms, 1 mm. en ordonnée correspond à $14,4 \times 10^{-10}$ amp. dans la fig. 3, et à $2,3 \times 10^{-10}$ amp. dans la fig. 4. Dans la dernière figure le galvanomètre est au moins 6 fois plus sensible que dans la première, et par conséquent les écarts accusés par les ondulations respiratoires dans l'électrovagogramme de la fig. 4 sont aussi environ 6 fois plus grands que dans la fig. 3. Aussi le calcul de l'amplitude des variations de potentiel correspondantes donne-t-il pour les deux figures des résultats assez concordants, notamment 15 à 17 microvolts avant la dyspnée.

Par contre les écarts synchrones avec les pulsations cardiaques ne sont pas beaucoup plus grands dans la fig. 3 que dans la fig. 4. Une lecture directe des variations de potentiel, telles qu'elles semblent résulter de la fig. 4, pourrait conduire à un résultat inexact, parce que seule la corde de la fig. 3, fortement tendue, donnant des écarts rapides, peut rendre les courants de courte durée à leur juste valeur. Cette dernière figure

donne pour les ondes cardiaques de l'électrovagogramme une amplitude de 1 mm. ou 17 microvolts.

On retrouve la même valeur de 17 microvolts à l'aide de la fig. 1, si l'on fait une mesure assez compliquée et des calculs assez longs, que nous passerons sous silence [1]). Fixons seulement l'attention sur les courbes d'étalonnage que l'on voit au bout de chacun des deux photogrammes, et qui permettent de juger non seulement de la sensibilité du galvanomètre, mais encore de la rapidité de ses indications. Dans la fig. 3 une différence de potentiel de 200 microvolts a été intercalée, dans la fig. 4 une de 20. On voit que dans la fig. 3 la plus grande partie de l'écart a été effectuée au bout de 0,5 mm. = 0,1 sec, dans la fig. 4 au bout de 3 mm. = 0,6 sec. seulement.

Comme deuxième cause de la différence de forme des électrovagogrammes, nous avons nommé la différence qui existe entre les nerfs vagues de droite et de gauche. Les observations faites sur un nombre assez grand de chiens nous ont appris que les ondes respiratoires du nerf vague de droite sont plus grandes que celles du nerf vague de gauche, tandis que c'est le contraire pour les ondes cardiaques.

Comme exemple je citerai deux photogrammes faits spécialement dans ce but, mais non reproduits dans ce travail; ils ont été obtenus l'un après l'autre, avec le même chien, le courant étant pris d'abord au nerf vague de gauche, ensuite à celui de droite. La résistance du circuit était de 12 500 ohms dans les deux parties de l'expérience et la sensibilité du galvanomètre ainsi que toutes les autres circonstances étaient autant que possible les mêmes dans les deux cas. L'amplitude des ondes respiratoires du vagogramme de gauche est de 20, celle des ondes cardiaques aussi de 20 microvolts, tandis que pour le vagogramme de droite les amplitudes sont 50 microvolts pour les ondes respiratoires et 8 seulement pour les ondes pulsatoires.

Pour étudier séparément une des deux espèces d'ondes, il peut être désirable de rendre moins compliquée la forme de l'électrovagogramme et d'empêcher, pendant l'enregistrement d'une des ondulations, le développement de l'autre. C'est ce qu'on peut faire aisément.

C'est ainsi qu'on voit dans la fig. 5 les variations du courant du nerf vague gauche d'un chien, qui est mis dans l'état d'apnée et dont les

---

[1]) Au sujet de ces mesures et calculs, voir ces *Archives*, (2), 10, 414. 1905 et *Ann. d. Phys.*, 21, 483 et 665, 1906.

mouvements respiratoires ont complètement cessé, ainsi qu'on le reconnaît au pneumogramme [1]. Dans ces conditions l'électrovagogramme n'offre plus que les ondulations cardiaques, qui atteignent ici l'amplitude considérable de 1,5 mm. = 31,5 microvolts. Dans cette figure 1 mm. en ordonnée correspond à une différence de potentiel de 21 microvolts et une intensité de courant de 16×10^{-10} amp. La résistance du circuit était de 13000 ohms, et la différence de potentiel brusquement établie dans le tracé de la courbe d'étalonnage était de 200 microvolts.

De même qu'on peut arrêter l'action pulmonaire du nerf vague, on peut facilement enrayer l'action cardiaque. Il suffit pour cela d'exciter périphériquement le nerf vague opposé, ainsi que la fig. 6, pl. II, le montre par un exemple. Le courant provient du nerf vague de gauche, tandis que l'extrémité périphérique du nerf vague de droite est excitée entre E et E_1 et entre e et e_1 par des courants d'induction. On voit que par l'arrêt du cœur les ondes pulsatoires disparaissent de l'électrovagogramme, de sorte qu'il ne reste plus que les ondes respiratoires. Nous attirons spécialement l'attention sur la reproduction nette de la corde du galvanomètre, qui n'est pas traversée par des courants vagabondants pendant la durée des excitations électriques. Dans la figure 1 mm en ordonnée = 6,7 microvolts et $3,9 \times 10^{-10}$ amp.

Nous avons à faire mention maintenant de quelques expériences dans lesquelles les poumons de l'animal furent artificiellement remplis d'air pendant la cessation des mouvements respiratoires naturels. A cet effet nous avons fait usage de l'appareil pour la respiration artificielle, qui a déjà rendu de nombreux services dans notre laboratoire [2]) et dont nous allons donner une courte description (voir la fig. ci-contre).

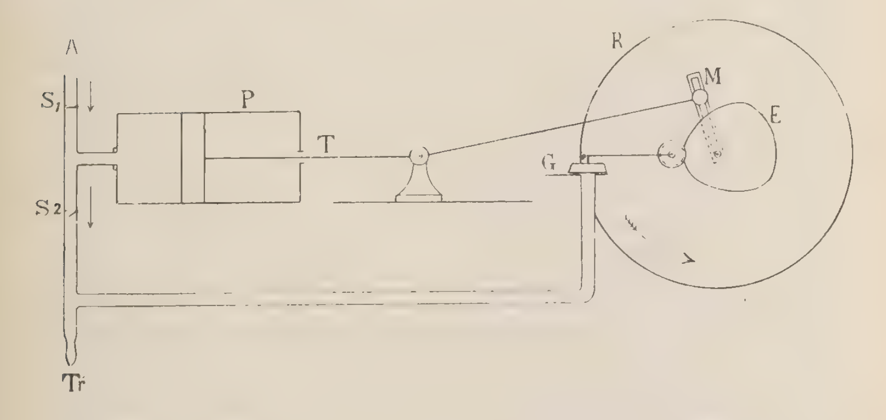
La pompe P aspire l'air de la chambre et le refoule vers la trachée Tr de l'animal; le sens du courant d'air est réglé par les soupapes S_1 et S_2. Si l'on veut anesthésier l'animal, on peut charger de chloroforme l'air entrant par S_1, en le faisant passer par un flacon à chloroforme, convenablement disposé et intercalé près de A.

[1]) On remarque la présence dans le pneumogramme p des pulsations cardiaques, qui auraient certainement été plus sensibles encore, si la bouteille, dans laquelle le chien respirait, avait été plus petite.

[2]) Le principe de l'appareil a déjà été décrit antérieurement: Sur l'action des muscles bronchiques, étudiée suivant une nouvelle méthode, et sur l'asthme nerveux. Ces *Archives*, 26, 1, 1892.

La tige du piston *T* est reliée à la manivelle *M* d'une roue *R*, mise en mouvement par un électromoteur. La même roue porte un excentrique *E* qui entraîne la glissière *G*, de telle façon que celle-ci est fermée pendant le mouvement d'enfoncement du piston, et reste largement ouverte pendant son retour.

On obtient de cette manière que l'air, que la pompe foule dans les poumons, peut s'échapper régulièrement par *G* à chaque révolution de la roue *R*. L'ouverture de la glissière ainsi que le tube qui la relie à la trachée de l'animal sont très larges, de sorte qu'il n'y a aucun obstacle à la libre expiration. Nous pouvons admettre qu'au moment où une nouvelle insufflation va commencer la pression de l'air dans les poumons de l'animal est devenue la même que la pression extérieure.



La fig. 7 a été obtenue en prenant le courant au nerf vague droit d'un chien, qui a été mis dans l'état d'apnée et auquel on a appliqué la respiration artificielle, par la méthode décrite ci-dessus. Ici la roue *R* fut tournée à la main, afin de pouvoir varier irrégulièrement les périodes d'inspiration et d'expiration. La grande bouteille, qui avait servi à l'enregistrement des mouvements respiratoires dans les expériences précédentes, fut enlevée maintenant, et la membrane de caoutchouc soutenue par un ressort d'acier, fut directement reliée aux poumons de l'animal. Dans ces expériences le tambour avait été déplacé de façon que la membrane en caoutchouc était tournée vers le haut, de sorte que le pneumogramme accuse de nouveau un relèvement à chaque inspiration et une descente à chaque expiration. L'inspiration est accompagnée ici d'une augmentation de pression qui disparaît totalement dans l'expira-

tion, de sorte que le levier du tambour d'enregistrement décrit, dans les phases d'expiration, des droites horizontales placées toutes au même niveau.

Il est assez remarquable que l'excitation du nerf vague est déterminée uniquement par le volume des poumons, et non par la pression qui y règne. On voit que l'électrovagogramme suit tout à fait l'allure du pneumogramme: de lentes variations dans le volume des poumons correspondent à des relèvements et des abaissements lents dans l'électrovagogramme, des variations rapides de volume à des relèvements et abaissements rapides. Dans la figure 1 mm. en ordonnée correspond à 2,7 microvolts et $1{,}6 \times 10^{-10}$ amp.

La correspondance entre l'électrovagogramme et le pneumogramme apparaît encore mieux, lorsqu' on donne à la corde une tension un peu plus grande, de façon à accélérer la rapidité des indications; c'est ce qu'on voit à la première partie de la fig. 9. Ici les deux courbes sont tout à fait semblables dans leur allure, et il est clair qu'en réglant convenablement la sensibilité du galvanomètre ce parallélisme peut toujours être facilement obtenu.

En continuant les insufflations d'air immédiatement après la mort de l'animal, on peut généralement observer, pendant quelque temps encore, des ondes respiratoires dans l'électrovagogramme. Nous n'insisterons pas sur les résultats obtenus de cette façon, mais nous ferons encore mention des expériences dans lesquelles l'air, au lieu d'être foulé dans les poumons de l'animal, en fut extrait. Ces expériences purent être faites aisément, par une simple interversion des soupapes dans l'appareil pour la respiration artificielle, et en tournant la manivelle en sens contraire.

La fig. 8 donne un exemple des courbes ainsi décrites. On y voit que l'électrovagogramme diffère considérablement de la courbe qui, comme celle de la fig. 7, fut obtenue par insufflation de l'air; ce qui saute surtout aux yeux, c'est que le parallélisme entre le pneumogramme et l'électrovagrogramme a disparu. A chaque descente du pneumogramme, — à laquelle correspond une extraction de l'air des poumons —, correspond un relèvement du vagogramme, relativement faible et de courte durée, et qui revient au zéro déjà au bout de 2 mm. c. à d. 0,1 sec. Si le mouvement d'extraction se fait ensuite régulièrement, la courbe reste parfaitement au zéro pendant toute la période suivante; mais, si l'on donne avec intention au piston de la pompe un mouvement irrégu-

lier, de façon à ralentir temporairement ou même arrêter la diminution de volume du poumon, on voit souvent apparaître un deuxième sommet dans l'électrovagogramme. Sur la fig. 8 on voit un pareil deuxième sommet en *a*.

Dès que l'extraction cesse et que l'air extérieur pénètre librement dans les alvéoles pulmonaires, le pneumogramme revient rapidement à son niveau primitif; le levier inscripteur effectue alors quelques oscillations. A ce moment le vagogramme présente un nouveau sommet dirigé vers le haut, semblable au premier en forme et en grandeur. Ainsi donc, pendant le mouvement d'extraction, le vagogramme se compose d'une droite horizontale, limitée aux deux extrémités par un petit sommet vertical.

Une différence très remarquable entre les réactions du nerf vague sur le remplissage et l'évacuation des poumons, c'est que la dernière réaction diminue rapidement par la fatigue et par d'autres influences défavorables, tandis que la première subit ces influences à un bien moindre degré. Pour en donner la preuve nous attirons l'attention sur la seconde partie de la fig. 9. Pendant l'enregistrement photographique, nous avons arrêté brusquement les insufflations et nous les avons remplacées par des aspirations. On voit que la période d'évacuation commence en *a*, et, bien que les cinq coups de pompe successifs aient été également forts, la réaction du nerf vague diminue régulièrement à chaque coup de pompe à partir du premier. Ceci ne peut résulter que d'une fatigue rapidement survenue.

Si l'on continue à faire fonctionner la pompe en évacuant les poumons et qu'on place le chien dans des conditions assez défavorables, on voit que le vagogramme s'abaisse un peu au commencement d'un coup de piston, pour présenter ensuite le sommet dirigé vers le haut. Cet abaissement préliminaire s'observe très nettement sur plusieurs photogrammes, que nous n'avons toutefois pas reproduits.

Immédiatement après la mort de l'animal la descente s'accentue et le sommet dirigé vers le haut devient moins prononcé. Et bientôt, alors que l'insufflation de l'air produit encore la réaction ordinaire, le petit sommet dirigé vers le haut, caractéristique de l'extraction de l'air des poumons, s'efface complètement. En même temps le mouvement de descente de la courbe devient plus fort, au point que dans l'évacuation des poumons aussi l'électrovagogramme et le pneumogramme prennent une allure semblable. Pour ne pas augmenter outre mesure le nombre

des figures reproduites, nous nous contenterons ici de cette description du phénomène.

Les expériences prouvent en toute évidence l'existence de deux espèces de fibres dans le vagus pulmonaire. Conformément à la théorie de l'autorégulation des mouvements respiratoires de HERING[1]) et BREUER[2]), nous pouvons attribuer à la première espèce de fibres, notamment celles qui manifestent un courant d'action lors du remplissage des poumons, des actions expiratoires consistant, selon toute probabilité, en une modération du mouvement d'inspiration.

A la seconde espèce de fibres, qui réagissent par un courant d'action sur l'évacuation des poumons, nous pouvons attribuer des effets inspiratoires.

Pour connaître les propriétés des deux espèces de fibres, nous devons examiner de plus près les photogrammes décrits ci-dessus. Nous remarquons en premier lieu que l'action des fibres expiratoires peut être aisément séparée de celle des fibres inspiratoires en fatiguant les dernières et surtout en mettant l'animal dans des conditions désavantageuses. Peu de temps après la mort du chien les fibres inspiratoires sont déjà complètement mises hors d'action, alors que les fibres expiratoires peuvent encore fonctionner énergiquement. Dans ces conditions la capacité des poumons, qui doit être considérée comme neutre par rapport à l'action du vagus pulmonaire[3]), est notablement modifiée, puisque, d'après nos recherches, les fibres expiratoires continuent à donner leurs courants d'action, plus faiblement lorsque les poumons prennent un volume plus petit que dans l'état d'expiration ordinaire, plus fortement lorsque ce volume devient plus grand. Dans l'évacuation des poumons aussi bien que dans le cas où l'on y insuffle de l'air, il y a alors parallélisme d'allure entre le vagogramme et le pneumogramme.

Quant aux fibres inspiratoires, leur action ne se manifeste isolément dans aucun de nos photogrammes. Ni en insufflant de l'air dans les poumons, ni en l'aspirant, nous ne sommes parvenus jusqu' ici à annuler

[1]) E. HERING. Die Selbststeuerung der Atmung durch den Nervus vagus. *Wiener Sitzungsberichte*, 2. Abt., 57, 672, 1868.

[2]) J. BREUER, *ibid.*, 58, 909, 1868.

[3]) Voir F. SCHENCK, Ueber die Bedeutung der Lungenvagusfasern für die Atmung; PFLÜGER'S *Arch. f. d. ges. Physiol.*, 100, 337, 1903; Ueber den Lungenvagus; *ibid.*, 106, 402, 1905. M. ISHIHARA, Ueber das für die Lungenvaguswirkung neutrale Lungenvolumen; *ibid.*, 106, 386, 1905.

séparément l'action des fibres expiratoires, et là où les fibres inspiratoires font sentir leur influence nous avons toujours à tenir compte de celle des fibres antagonistes.

On peut donc expliquer comme suit les deux petits sommets, dirigés vers le haut, que l'on remarque dans les expériences d'évacuation des poumons au commencement et à la fin de chaque coup de pompe (voir les figg. 8 et 9):

Pendant la période d'expiration naturelle, durant laquelle la pression dans les alvéoles pulmonaires est la même que celle de l'air extérieur, le courant de démarcation du vagus pulmonaire périphérique a une tension sensiblement constante, et le galvanomètre décrit une ligne presque horizontale. Les effets des fibres expiratoires et des fibres inspiratoires se font presque équilibre et nous pouvons donc dire que dans ces circonstances les poumons sont dans l'état neutre pour l'action du nerf vague. Si à partir de cet état neutre on refoule un peu d'air dans les poumons, l'action des fibres expiratoires prend immédiatement le dessus, tandis que c'est l'action des fibres inspiratoires qui l'emporte sur celle des fibres antagonistes lorsqu'on aspire un peu d'air des poumons à l'état neutre. Et dans les deux cas les courants d'action ainsi produits font dévier vers le haut l'image de la corde du galvanomètre.

L'écart vers le haut, qui se manifeste au commencement de chaque mouvement d'aspiration, est faible et de si courte durée que le galvanomètre reprend sa position d'équilibre initiale alors que l'aspiration continue encore. On doit donc admettre que la faculté inspiratoire des fibres nerveuses est faiblement développée et ne se conserve pas pendant longtemps. Par là l'état neutre des poumons subit déjà une modification pendant l'extraction de l'air des poumons, de sorte que les fibres expiratoires et inspiratoires se font équilibre pour un plus petit volume pulmonaire. Lorsqu'un peu d'air pénètre dans les poumons pendant cette période de nouvel équilibre, l'action des fibres expiratoires reprend immédiatement le dessus sur celle des fibres antagonistes. C'est par là que s'explique le deuxième sommet, dirigé vers le haut, qui se montre à la fin de chaque coup de pompe, au moment du rétablissement de la pression atmosphérique dans les poumons.

C'est d'une façon tout à fait analogue que l'on peut expliquer les sommets qui, comme *a* de la fig. 8, se forment lors d'un mouvement irrégulier de la tige du piston.

Revenons encore brièvement sur l'état neutre des poumons mêmes.

Les changements qu'il subit doivent être mis sur le compte de deux causes qui doivent être bien séparées. D'abord les fibres inspiratoires résistent moins bien, comme nous l'avons fait observer, aux influences nuisibles que les fibres expiratoires, et elles sont plus rapidement détruites, de sorte que leur action cesse peu de temps après la mort du chien, ou encore lorsque l'animal se trouve dans des conditions défavorables; à ce moment les fibres expiratoires sont encore dans la plénitude de leurs facultés. Dans ces conditions on ne peut plus guère parler d'un état neutre déterminé des poumons.

Mais en second lieu nous rappelons ce phénomène que l'action des fibres inspiratoires présente, chez un animal placé dans de bonnes conditions, une diminution qui se manifeste très vite, presque aussitôt que le mouvement d'évacuation a commencé. Cette diminution, qui trouve probablement son explication dans une fatigue des terminaisons des fibres dans les alvéoles pulmonaires, doit être accompagnée d'une réduction de l'état neutre des poumons, de sorte qu' à chaque expérience où l'évacuation des poumons est soutenue pendant plus de 2 à 3 dixièmes de seconde, on doit trouver pour l'état neutre un volume pulmonaire plus petit que celui de l'état d'expiration ordinaire.

Les résultats que nous venons de décrire confirment en partie et étendent pour une autre ceux que SCHENCK [1]) a obtenus d'une tout autre façon. Aussi pouvons-nous nous rallier aux considérations que SCHENCK fait au sujet de leur signification.

Dans les circonstances ordinaires le nerf vague protège par son influence inhibitrice les muscles inspiratoires contre une activité exagérée, tandis que les muscles expiratoires, qui ne se contractent pas dans l'expiration normale, passive, ne doivent pas être protégés contre un excès de fatigue. Ce n'est que dans certaines circonstances qu'il se produit de courtes expirations actives. En conséquence on comprend que les fibres expiratoires du nerf vague fonctionnent pendant longtemps d'une façon

---

[1]) *Loc. cit.* Voir aussi J. GAD, Die Regulirung der normalen Atmung, *Arch. f. Physiol.*, 1880, 1. H. HEAD, On the regulation of respiration, *Journ. of physiol.*, 10, 1 et 279, 1889. N. H. ALCOCK u. J. SEEMANN, *loc. cit.* M. LEWANDOWSKY (*loc. cit.*) et H. BORUTTAU (Untersuchungen über den Lungenvagus, PFLÜGER's *Arch. f. d. ges. Physiol.*, 61, 39, 1895, et Weitere Erfahrungen über die Beziehungen des N. vagus zur Atmung und Verdauung, *ibid.*, 65, 26, 1896) n'admettent qu'une seule espèce de fibres du vagus pulmonaire à conduction centripète.

continue, régulière et puissante, tandis que l'action des fibres inspiratoires ne se manifeste que dans des circonstances particulières, et alors faiblement et pendant un temps relativement court.

Conclusion.

L'examen détaillé de l'électrovagogramme conduit à poser une série de questions, dont la solution ne peut être fournie que par de nouvelles recherches. Ainsi en premier lieu on tâchera de découvrir comment l'activité du nerf vague, de constitution complexe, est répartie sur les divers groupes de fibres qui le constituent. Pour cela il sera nécessaire d'expérimenter sur d'autres espèces animales que le chien, chez lequel il n'est pas bien possible de séparer les unes des autres les fibres du nerf vague, du nerf sympathique et du nerf dépresseur, réunies en un seul faisceau.

Un certain nombre de courbes, fournies par le nerf vague et le nerf dépresseur du lapin ont déja donné des résultats remarquables. Les oscillations du courant du nerf vague du lapin sont *exclusivement* respiratoires, celles du dépresseur présentent *uniquement* le rhythme du fonctionnement du cœur. Le dépresseur très mince manifeste d'ailleurs des variations de potentiel de très grande valeur. Nous remettons à une autre occasion la reproduction de ces courbes, et nous comptons faire en même temps quelques communications au sujet de l'influence que la pression du sang et divers poisons exercent sur l'électrovagogramme, ainsi que sur les courants électriques que l'on peut dériver de l'extrémité centrale des nerfs sectionnés.

Rappelant qu'en 1903 déjà LANGENDORFF [1]) a essayé de démontrer les courants électriques de la portion centrale du nerf vague, nous nous permettons de faire ici mention d'une expérience dans laquelle les électrodes étaient appliquées en deux points du nerf intact. Les courbes enregistrées de cette manière sont complexes: par la dérivation du courant provenant du nerf examiné dans sa continuité, des oscillations diphasées sont lancées vers l'appareil de mesure, et en outre des courants d'action peuvent se propager le long du nerf dans deux directions, centripétalement et centrifugalement. Voilà pourquoi il serait plus recommandable, en général, pour obtenir des résultats bien nets, d'appliquer les

[1]) PFLÜGER's *Arch. f. d. ges. Physiol.*, 93, 283, 1903.

électrodes sur la surface longitudinale et la section transversale. Mais on nous pardonnera de nous être écartés une seule fois de cette règle.

Dans la fig. 10 les électrodes étaient appliquées, à une distance de 2 cm. l'une de l'autre, contre le nerf vague de droite, rendu libre sur une grande longueur sans être blessé, et soigneusement isolé. 1 mm. en ordonnée = 25 microvolts et $13,3 \times 10^{-10}$ amp. Dans l'électrovagogramme de cette figure on distingue aisément à la loupe les sommets très fins, hauts de 0,1 à 0,2 mm., dont le rhythme correspond à celui des pulsations cardiaques et qui se présentent 1 mm. = 0,2 sec. avant chaque premier sommet de la courbe du pouls. Les oscillations du vagogramme ayant le rhythme de la respiration sont plus grandes. Pendant l'inspiration la courbe reste sensiblement horizontale, tandis qu'elle présente pendant l'expiration une faible courbure vers le haut. Au moment du passage de l'expiration à l'inspiration et inversement il se forme des sommets assez brusques, dirigés vers le bas.

On voit nettement combien cette courbe diffère par la forme de celles précédemment décrites. Nous avons ici la complication des ondes électronégatives qui, après avoir atteint l'une des électrodes, s'approchent déjà de l'autre sans avoir complètement franchi la première, et l'image produite par cette superposition devient encore plus compliquée par la conduction du nerf dans deux directions.

Nous ne nous occuperons pas d'analyser minutieusement la courbe. Plutôt que de faire cette analyse, il serait plus facile d'en faire la synthèse par oscillations de courant simples, ce qui conduirait d'ailleurs à des résultats plus exacts.

Une question importante pour la physiologie des nerfs en général est celle de savoir quelle est la nature des courants d'action eux-mêmes. En général un nerf réagit sur une excitation artificielle simple par un courant d'action de très courte durée, et il est tout naturel de supposer que les excitants naturels, qui ont leur source dans les organes terminaux périphériques ou centraux, provoquent dans le nerf des processus en tout point analogues à ceux que produisent les excitants artificiels. Cependant, nous ne trouvons dans l'électrovagogramme aucun courant dont la durée soit de quelques millièmes de seconde. Au contraire, les ondes de nos courbes ont une période très longue, et en plus d'un endroit on constate même des oscillations de courant qui atteignent une durée de 10 à 15 mm., c. à d. de 2 à 3 secondes entières. Ces oscillations ne sauraient être mises sur la même ligne que les courants d'action bien

connus, que l'on obtient par des excitants artificiels; voila pourquoi il nous paraît indispensable de soumettre les résultats obtenus à une critique sévère.

Nous commençons par nous demander si par hasard des imperfections techniques dans l'enregistrement pourraient être la cause de la forme caractéristique des courbes.[1] Le galvanomètre est-il bien assez sensible et ses écarts sont-ils assez rapides pour reproduire nettement une série d'oscillations de courant très faibles et de très courte durée?

Dans nos expériences une quantité d'électricité de 1×10^{-12} coulombs pouvait être déterminée avec toute la certitude possible. La résistance totale du circuit comprenant le nerf, les électrodes et le galvanomètre, était en moyenne de 12000 ohms, de sorte qu'un produit d'une différence de potentiel du nerf par un temps d'une valeur de 5×10^{-8} voltsecondes, soit p. ex. 5 microvolts[2]) pendant 0,01 sec., devait être rendu par un écart encore nettement visible. Il nous paraît peu probable que pour un nerf vague fonctionnant normalement une série d'oscillations plus faibles encore et de même fréquence puisse avoir quelque importance, et nous croyons donc pouvoir admettre que la sensibilité et la rapidité d'indication de notre instrument de mesure sont suffisantes pour notre but.

A ce propos, il est nécessaire d'attirer l'attention sur une différence fondamentale entre le fonctionnement du galvanomètre à corde et celui de l'électromètre capillaire. Les écarts de l'électromètre capillaire présentent une certaine asymétrie: pour une même différence de potentiel ils sont un peu différents suivant que le ménisque se déplace du côté du mercure ou du côté de l'acide; il s'ensuit que, lorsque des courants alternatifs assez fréquents sont lancés à travers l'instrument, la position moyenne du ménisque est déplacée du côté de l'acide. Ce déplacement peut être considérable, alors même que les oscillations de niveau synchrones avec les courants alternatifs sont si petites qu'elles sont à peine sensibles. Dans ces conditions une courbe tracée à l'électromètre

[1]) En décrivant la méthode nous avons déjà montré que les ondulations de l'électrovagogramme ne sont produites que par des courants électriques développés dans le nerf même. Nous n'insisterons plus sur cette question.

[2]) Il n'est peut-être pas sans utilité de mentionner ici que beaucoup des galvanomètres à corde, que l'on trouve actuellement dans le commerce et qui sont répandus partout, ne satisfont pas à ces exigences.

capillaire semble produite par une différence de potentiel qui se développe progressivement et reste ensuite constante.

Une pareille illusion n'est pas possible avec le galvanomètre à corde. Les écarts de la corde sont les mêmes des deux côtés lorsque les circonstances sont les mêmes, de sorte que l'on peut être certain qu'une élévation ou un abaissement de longue durée de l'image de la corde sont produits, ou bien par un courant constant existant réellement, ou bien par une série d'oscillations dont le niveau moyen ne correspond plus à la position d'équilibre primitive du galvanomètre.

Si l'on examine les courbes à la loupe, on observe en bon nombre d'endroits une série de petites vibrations. Seraient-elles par hasard l'expression des courants d'action nerveuse de courte durée? La réponse doit être sans contredit négative, car les vibrations en question, qui sont si faibles qu'en général on ne les remarquait pas à l'image de la corde pendant la pose pour la photographie, sont irrégulièrement distribuées ça et là, et font plus d'une fois défaut là où les écarts lents de la corde atteignent de grandes valeurs. Elles résultent de trépidations, qui étaient parfois difficiles à éviter entièrement dans les conditions où nous travaillions, et qui pouvaient se manifester de deux façons.

En premier lieu le galvanomètre lui-même, bien qu'installé sur un grand pilier en pierre, n'est pas tout à fait garanti contre les fortes secousses du sol, qui peuvent être occasionnées par des véhicules dans les rues de la ville, par de grandes machines établies dans des laboratoires voisins et enfin par les travaux dans le laboratoire de physiologie même. En outre, comme nous l'avons déja dit en décrivant la méthode que nous avons appliquée, de petits mouvements des électrodes suffisaient déja pour produire des oscillations du courant. Bien que les électrodes fussent assujetties à des statifs fixes et lourds, elles pouvaient être mises en vibration par une secousse contre la table d'opération ou par un mouvement brusque de l'animal, et quoique les faibles vibrations ainsi produites fussent à peine visibles directement, leur influence sur l'image de la corde se faisait néanmoins sentir.

Il est donc clair que les petites vibrations, nettement visibles à la loupe, qui existent çà et là dans nos courbes, ne sont pas produites par des processus électromoteurs dans le nerf actif. Nous sommes forcés d'admettre comme fait qu'il se développe dans le nerf vague de lentes oscillations de courant, synchrones avec les mouvements respiratoires et les battements du cœur.

Après cette critique du côté technique de la question, on se demande comment on doit expliquer les lentes oscillations de courant, c. à d. comment on peut les accorder avec les propriétés déjà connues des nerfs.

A ce sujet nous rappellerons les expériences de WEDENSKY et celles de GOTCH et BURCH. WEDENSKY [1]) excite un nerf par des courants oscillatoires d'une fréquence déterminée, par exemple 100 par seconde, et observe à l'aide d'un téléphone les courants d'action du nerf ainsi produits. Le son entendu dans le téléphone est assez intense, même pour une excitation de médiocre intensité. Si le nerf est excité brusquement par une seconde série d'oscillations, de 500 par seconde, le son produit par le téléphone est immédiatement et considérablement affaibli. WEDENSKY démontre que cet affaiblissement résulte réellement d'une diminution d'intensité des courants d'action, et qu'une interférence des deux séries de courants excitateurs, dans le sens physique du mot, n'entre pas en ligne de compte.

GOTCH et BURCH [2]) font agir sur un nerf de grenouille isolé deux excitations se succédant rapidement, et enregistrent à l'aide de l'électromètre capillaire les réactions électriques du nerf. Lorsque les excitations ne se succèdent pas trop rapidement, on peut distinguer deux réactions séparées, mais, si l'intervalle de temps entre les deux excitations est suffisamment petit, la réaction électrique sur la deuxième excitation ne se produit pas. L'intervalle de temps nécessaire pour qu'il en soit ainsi semble dépendre de la température de la portion du nerf à laquelle le courant est pris, et varie de 0,01 à 0,002 de seconde. Les variations de température des portions qui sont excitées et de celles qui transmettent l'excitation sont sans influence, de sorte qu'il suffit de chauffer ou de refroidir les endroits d'où le courant est dérivé pour que, les autres circonstances restant les mêmes, il se produise une séparation ou une fusion des deux courants d'action.

Les auteurs tirent de là cette conclusion, que l'absence d'une réaction électrique sensible dans un nerf ne correspond pas nécessairement à l'absence de propagation d'un processus d'excitation.

Nous pouvons bien déduire de tout cela, que des réactions électriques séparées dans un nerf se confondent lorsque la fréquence des exci-

[1]) N. WEDENSKY. De l'interférence des excitations dans le nerf. *Comptes rendus*, 117, 240, 1893.

[2]) FRANCIS GOTCH & G. J. BURCH. The electrical response of nerve to two stimuli, *Journ. of Physiol.*, 24, 410, 1899.

tations dépasse 500 par seconde. Mais d'un autre côté nous savons que telle n'est pas du tout la limite de fréquence d'excitation qui fait fonctionner un nerf, au point de produire p. ex. la contraction d'un muscle relié à ce nerf. Il y a même lieu de se demander si une pareille limite existe, puisque des excitations par des courants alternatifs à grande fréquence ont appris qu'on peut pousser cette fréquence jusqu' à un million de périodes par seconde, sans que le muscle cesse de se contracter. [1]) On a constaté il est vrai qu' à mesure que la fréquence des oscillations augmente on doit augmenter aussi l'intensité de courant, et que même cette dernière peut croître plus vite que la première, au point qu'un courant alternatif d'un million de périodes par seconde doit être 16000 fois plus fort que le courant constant qui, par ouverture ou fermeture, produit une contraction musculaire de même force; mais cette circonstance ne saurait enlever toute signification au fait qu'une série de fortes excitations peut faire agir un nerf, bien que la fréquence de ces excitations dépasse de beaucoup la valeur limite, mentionnée ci-dessus, de 500 par seconde.

Les considérations précédentes conduisent nécessairement à cette idée, qu'un nerf peut transmettre une excitation fréquente jusqu' aux organes terminaux, sans que les divers courants d'action se manifestent dans les fibres comme une série de variations de potentiel successives.

Mais comment un pareil état d'excitation continu peut se manifester dans un nerf, c'est là une question qui pour le moment doit encore être considérée comme pendante, et qui ne pourra être tranchée que par des recherches faites dans ce but. Nous avons déjà entrepris de pareilles recherches et, bien qu'elles ne soient pas encore terminées, nous avançons déjà cette hypothèse, que l'état d'excitation en question se manifeste dans le nerf par des phénomènes analogues à ceux de l'électrotonus galvanique. Si cette hypothèse se vérifiait, les ondes respiratoires et pulsatoires de l'électrovagogramme seraient parfaitement expliquées.

Demandons-nous encore jusqu' à quel point l'existence simultanée des deux espèces d'ondes dans l'électrovagogramme peut rendre plus

---

[1]) Voir: Ueber Nervenreizung durch frequente Wechselströme, Pflüger's *Arch. f. d. ges. Physiol.*, 82, 101, 1900. Weitere Untersuchungen über Nervenreizung durch frequente Wechselströme, *ibid.*, 89, 547, 1902. P. A. Moerman, Ueber die Methode, einen isolirten Nerven durch frequente Wechselströme zu erregen, Inauguraldissertation. Voir aussi: *Onderzoekingen Physiol. Laborat. Leiden*, 2e sér., 4 et 5.

clair le lien qui doit exister entre le fonctionnement du cœur d'une part et les mouvements respiratoires d'autre part. Ce lien se traduit e. a. par le rapport constant qui existe entre le nombre de mouvements respiratoires et le nombre de pulsations cardiaques par minute, et qui se conserve dans la plupart des variations de fréquence de la respiration et du pouls, dans les circonstances ordinaires de la vie. Puisque nous voyons que les battements du cœur lancent des excitations rhythmiques le long du nerf vague, il y a lieu de se demander si ces excitations atteignent le centre respiratoire et donnent lieu, lorsque la fréquence du pouls se modifie, à une modification proportionnelle dans la fréquence des mouvements respiratoires. De cette façon le fonctionnement du cœur favoriserait une régulation automatique des mouvements respiratoires.

Mentionnons encore une autre régulation, celle du fonctionnement du cœur par lui-même. Cette dernière régulation est en même temps la cause du tonus du nerf vague, car on peut considérer comme probable que le tonus de ce nerf est entretenu automatiquement par le fonctionnement du cœur.

Faisons remarquer pour finir que l'étude des courants du nerf vague n'est qu'un exemple entre plusieurs dans un champ d'investigation très étendu, dans lequel le galvanomètre à corde pourra encore rendre d'importants services.

Leyde, laboratoire de physiologie.

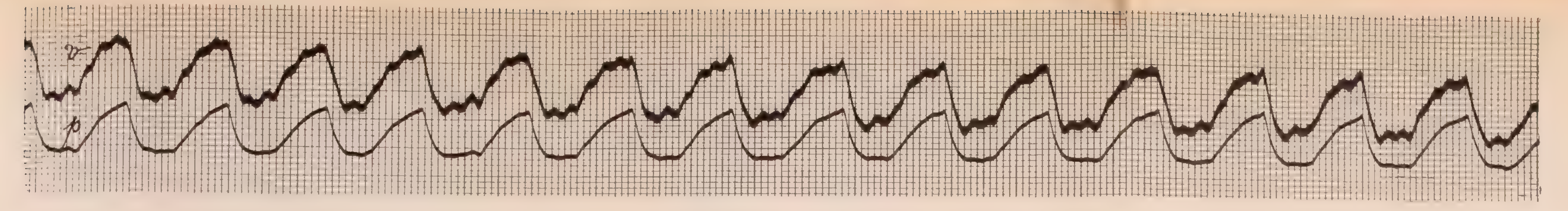


Fig. 1. Dérivation du courant au nerf vague de droite. Mouvements respiratoires propres de l'animal. 1 mm. en ordonnée = 5 microvolts.

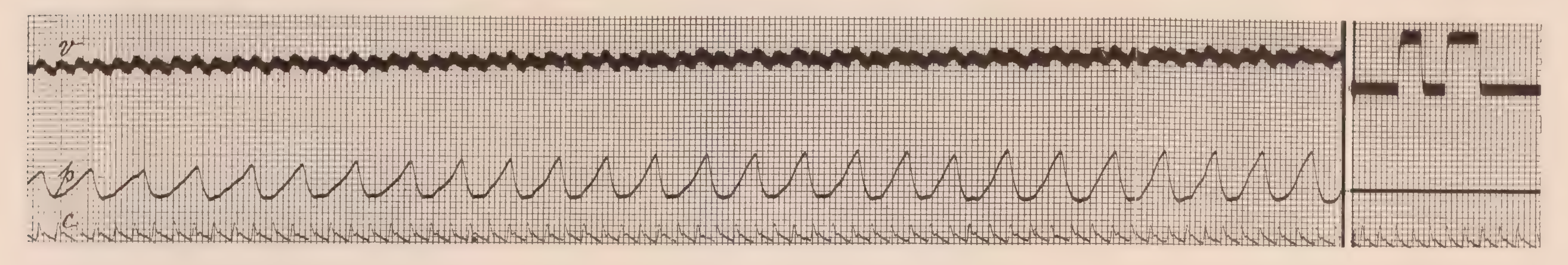


Fig. 2. Dérivation du courant au nerf vague de gauche. Mouvements respiratoires propres de l'animal. 1 mm. en ordonnée = 22 microvolts.

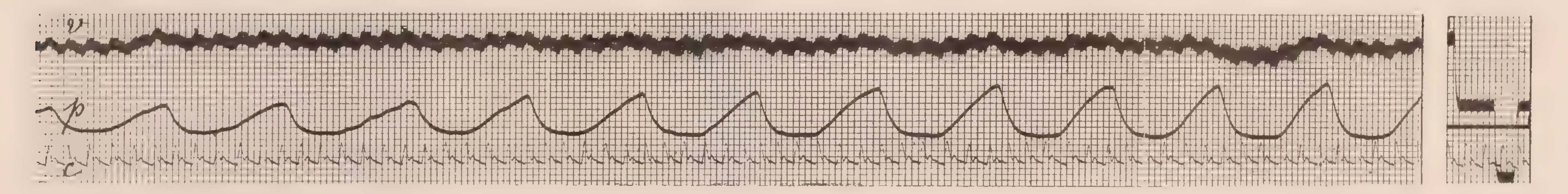


Fig. 3. Dérivation du courant au nerf vague de gauche. Mouvements respiratoires propres de l'animal. 1 mm. en ordonnée = 17 microvolts.

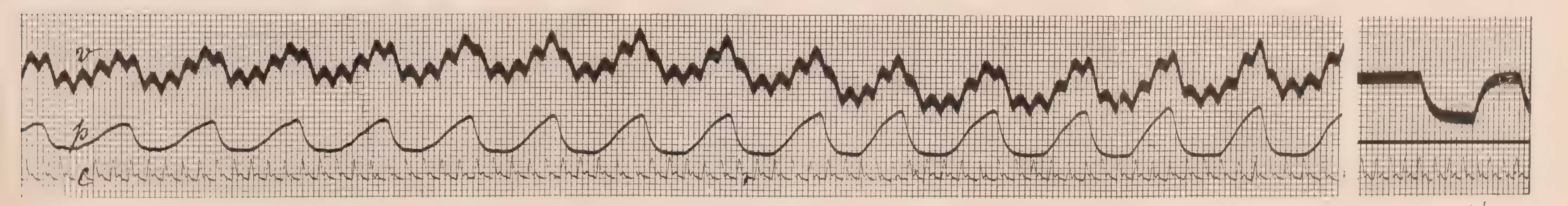


Fig. 4. Comme fig. 3, seulement la sensibilité du galvanomètre est changée. 1 mm. en ordonnée = 2,7 microvolts.

1 mm. en abscisse = 0,2 sec.

v = Electrovagogramme.

p = Pneumogramme. Chaque inspiration est indiquée par un relèvement, chaque expiration par un abaissement de la courbe.

c = Pouls carotidien.

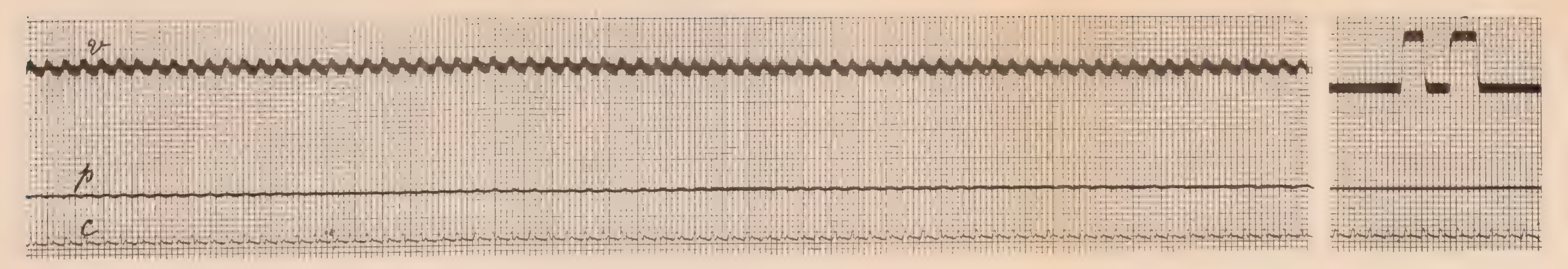


Fig. 5. Dérivation du courant au nerf vague de gauche. Apnée. 1 mm. en ordonné = 21 microvolts.

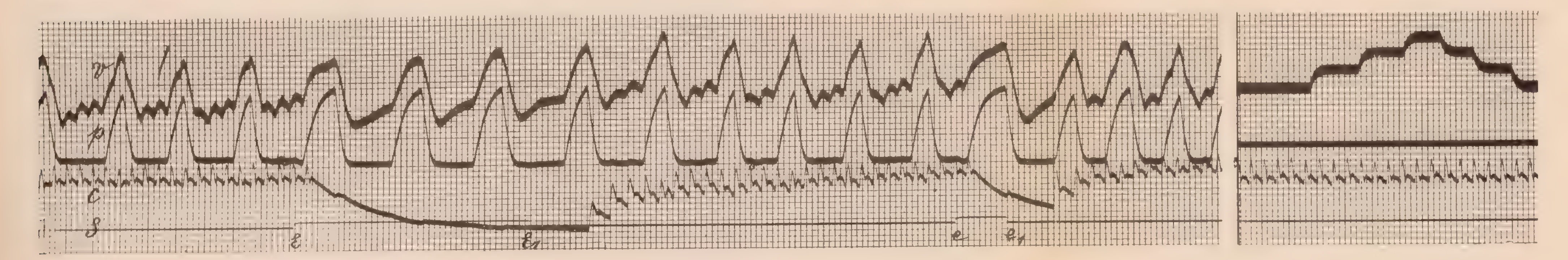


Fig. 6. Dérivation du courant au nerf vague de gauche. Mouvements respiratoires propres de l'animal. 1 mm. en ordonnée = 6,7 microvolts.

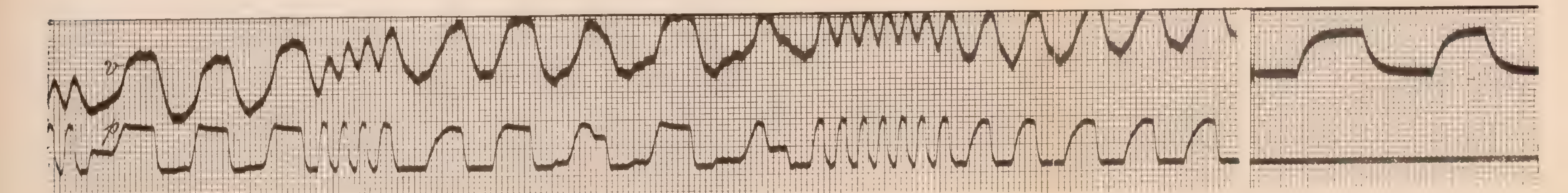


Fig. 7. Dérivation du courant au nerf vague de droite. Insufflation de l'air. 1 mm. en ordonnée = 2,7 microvolts.

1 mm. en abscisse = 0,2 sec.

v = Electrovagogramme.

p = Pneumogramme. Chaque inspiration est indiquée par un relèvement, chaque expiration par un abaissement de la courbe.

c = Pouls carotidien.

W. Einthoven. Sur les courants du nerf vague.

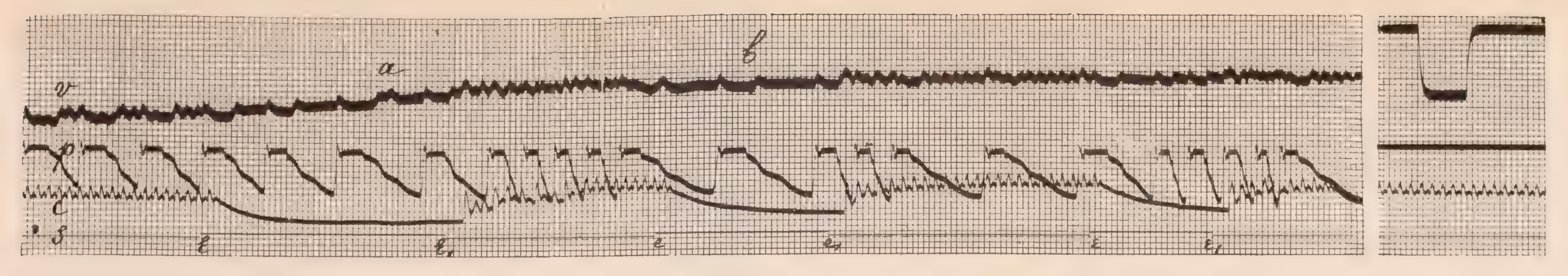


Fig. 8. Dérivation du courant au nerf vague de droite. Extraction de l'air des poumons. 1 mm. en ordonnée = 8,5 microvolts.

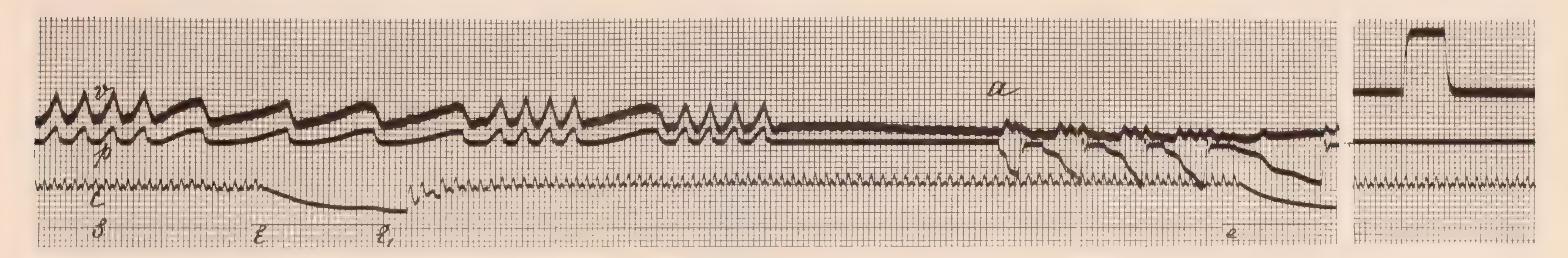


Fig. 9. Dérivation du courant au nerf vague de droite. L'air est d'abord insufflé, puis extrait. 1 mm en ordonnée = 9 microvolts.



Fig. 10. Dérivation du courant au nerf intègre. 1 mm. en ordonnée = 25 microvolts.

1 mm. en abscisse = 0,2 sec.

v = Electrovagogramme.

p = Pneumogramme. Chaque inspiration est indiquée par un relèvement, chaque expiration par un abaissement de la courbe.

c = Pouls carotidien.

W. Einthoven. Sur les courants du nerf vague.

CONTRIBUTIONS À LA THÉORIE DES MÉLANGES BINAIRES,

PAR

J. D. VAN DER WAALS. [1])

SUR LA RELATION ENTRE LES GRANDEURS a_{12} ET a_1 et a_2 QUI INTERVIENNENT DANS LA THÉORIE D'UN MÉLANGE BINAIRE.

J'ai tracé à diverses reprises l'allure des courbes thermodynamiques dans le cas où un système binaire présente un minimum de température critique, c. à d. où la grandeur $\frac{a_x}{b_x}$ passe par un minimum pour une certaine valeur de x. On peut considérer comme connues, dans ce cas, l'allure des isobares ainsi que des courbes $\left(\frac{dp}{dx}\right)_v = 0$ et $\left(\frac{dp}{dv}\right)_x = 0$. L'expérience a d'ailleurs appris que l'allure prévue par la théorie est exacte, qualitativement du moins.

Je me propose de montrer dans ce chapitre que l'allure de ces courbes, dans le cas en question (voyez p. ex. la fig. de la pl. I du tome XIII de ces *Archives*), ne s'accorde pas avec l'hypothèse $a_{12}{}^2 = a_1 a_2$.

Je commencerai par rappeler que la courbe $\left(\frac{dp}{dx}\right)_v = 0$ offre une asymptote correspondant à la valeur de x pour laquelle $MRT\frac{db}{dx} = \frac{da}{dx}$; cette asymptote existe réellement, ou bien elle se rapporte à une valeur négative de x; pour des valeurs de x de plus en plus grandes la courbe $\left(\frac{dp}{dx}\right)_v = 0$ se rapproche d'ailleurs asymptotiquement de la droite $v = b$, du moins aussi longtemps que $a_1 + a_2 - 2a_{12}$ est positif. Je revien-

[1]) Suite de la page 259 du tome XIII.

drai tantôt sur cette hypothèse, mais à la page 23 du tome XIII j'ai mentionné expressément cette hypothèse sous la forme: $\frac{d^2a}{dx^2}$ positif. A mesure que T s'élève la courbe se dirige vers des valeurs plus grandes de x et v.

Aux basses températures la ligne $\left(\frac{dp}{dv}\right)_x = 0$ se compose de deux branches séparées. Il résulte de $\frac{d^2p}{dv^2}\frac{dv}{dx} + \frac{d^2p}{dx\,dv} = 0$ que la branche liquide a son maximum de volume sur la ligne $\frac{d^2p}{dx\,dv} = 0$ et la branche vapeur son minimum de volume sur cette même courbe, qui a une allure analogue à celle de $\left(\frac{dp}{dx}\right)_v = 0$. Elle a les mêmes asymptotes, mais elle reste toujours confinée dans la région des grands volumes. A la température qui est le minimum des températures critiques les deux branches se rencontrent en un point où l'on a à la fois $\frac{d^2p}{dv^2} = 0$ et $\frac{d^2p}{dx\,dv} = 0$; c. à d. au point de la courbe $\frac{d^2p}{dx\,dv} = 0$ où $\left(\frac{dp}{dv}\right)_x = 0$ et $\frac{d^2p}{dv^2} = 0$. C'est donc au point critique du mélange homogène pour lequel $\frac{a_x}{b_x}$ a une valeur minima. Pour une valeur de T plus élevée encore la courbe $\left(\frac{dp}{dv}\right)_x = 0$ se scinde en une branche de gauche et une branche de droite; ces deux branches présentent des tangentes parallèles à l'axe des v, en des points où l'on a également $\left(\frac{dp}{dv}\right)_x = 0$ et $\left(\frac{d^2p}{dv^2}\right)_x = 0$.

Parmi les valeurs particulières de cette valeur de T toujours croissante il faut citer d'abord celle pour laquelle le point mentionné en dernier lieu est venu se placer sur la ligne $\left(\frac{dp}{dx}\right)_v = 0$. C'est le point P de la fig. 31, le point remarquable où viennent se confondre le *point de plissement* et le *point critique du mélange homogène*. A cette température les deux courbes $\left(\frac{dp}{dx}\right)_v = 0$ et $\left(\frac{dp}{dv}\right)_x = 0$ s'entrecoupent donc encore en deux points. Le deuxième point d'intersection correspond évidemment au plus grand volume. Si la température s'élève encore plus les

deux courbes se retirent davantage; la ligne $\left(\frac{dp}{dx}\right)_v = 0$ se déplace vers la droite, $\left(\frac{dp}{dv}\right)_x = 0$ vers la gauche, et il y a une température où les deux courbes se touchent mutuellement pour se séparer complètement l'une de l'autre à des températures plus élevées encore. Le point de contact des deux courbes est évidemment situé sur la branche vapeur de $\left(\frac{dp}{dv}\right)_x = 0$ et correspond donc à un plus grand volume que le volume critique.

Fig. 31.

Il nous est possible de calculer le volume pour le cas où il y a contact. La condition du contact de $\left(\frac{dp}{dv}\right)_x = 0$ et $\left(\frac{dp}{dx}\right)_v = 0$ s'obtient en égalant entre elles les valeurs de $\frac{dv}{dx}$ tirées des deux équations suivantes:

$$\frac{d^2p}{dv^2}\frac{dv}{dx} + \frac{d^2p}{dxdv} = 0$$

et

$$\frac{d^2p}{dxdv}\frac{dv}{dx} + \frac{d^2p}{dx^2} = 0;$$

c. à d. qu'elle est exprimée par:

$$\frac{d^2p}{dv^2}\frac{d^2p}{dx^2} = \left(\frac{d^2p}{dxdv}\right)^2$$

(voir tome XIII, p. 23).

Cette dernière équation forme, avec les deux équations $\left(\frac{dp}{dx}\right)_v = 0$ et $\left(\frac{dp}{dv}\right)_x = 0$ un système qui suffit à déterminer les trois grandeurs x, v et T au point de contact. Si nous admettons que dans l'équation d'état b est une constante, les équations ont la forme suivante:

$$\left[\frac{MRT}{(v-b)^3}-\frac{3a}{v^4}\right]\left[\frac{MRT\left(\frac{db}{dx}\right)^2}{(v-b)^3}-\frac{1}{2}\frac{\frac{d^2a}{dx^2}}{v^2}\right]=\left[\frac{MRT\frac{db}{dx}}{(v-b)^3}-\frac{\frac{da}{dx}}{v^3}\right]^2 \qquad (1)$$

$$\frac{MRT}{(v-b)^2}\frac{db}{dx}=\frac{da}{dx}\frac{1}{v^2} \qquad (2)$$

et

$$\frac{MRT}{(v-b)^2}=\frac{2a}{v^3}. \qquad (3)$$

En éliminant MRT et $\frac{db}{dx}$ on trouve pour $\frac{v}{b}$ la formule bien simple que voici :

$$\frac{v}{b}=\frac{3a\frac{d^2a}{dx^2}-2\left(\frac{da}{dx}\right)^2}{a\frac{d^2a}{dx^2}-\left(\frac{da}{dx}\right)^2}. \qquad (4)$$

On peut obtenir aussi une équation du 2^d degré en $\frac{v}{b}$, mais on reconnaît alors qu'une des valeurs de $\frac{v}{b}$ est égale à 1 et que la droite $v=b$ peut être considérée comme coïncidant pour $T=0$ avec la branche de $\left(\frac{dp}{dv}\right)_x=0$, qui correspond aux petits volumes, ainsi qu'avec $\left(\frac{dp}{dx}\right)_v=0$. Il en est de même de la ligne $v=\infty$.

Si nous représentons par m le rapport des grandeurs $\left(\frac{da}{dx}\right)^2$ et $a\frac{d^2a}{dx^2}$, c. à d. que nous posions $m=\frac{\left(\frac{da}{dx}\right)^2}{a\frac{d^2a}{dx^2}}$, (4) devient:

$$\frac{v}{b}=\frac{3-2m}{1-m}.$$

Si nous faisons un dessin avec $\frac{v}{b}$ comme ordonnées et m comme abscisses, nous obtenons la fig. 32. Pour $m=0$ $\frac{v}{b}=3$ et pour $m=1$ $\frac{v}{b}=\infty$. Pour $m>1$ $\frac{v}{b}$ commence par être négatif, mais pour $m=3/_2$

$\frac{v}{b} = 0$ et pour des valeurs de m plus grandes $\frac{v}{b}$ est positif et va en augmentant. La valeur limite de $\frac{v}{b}$ est 2. Pour des valeurs négatives de m, $\frac{v}{b}$ est toujours positif et s'abaisse de la valeur 3 à la valeur 2. La courbe tracée fig. 32 est une hyperbole équilatère. Il ne peut y avoir de valeur $\frac{v}{b}$ plus grande que 3 que lorsque v est compris entre 0 et 1; ainsi

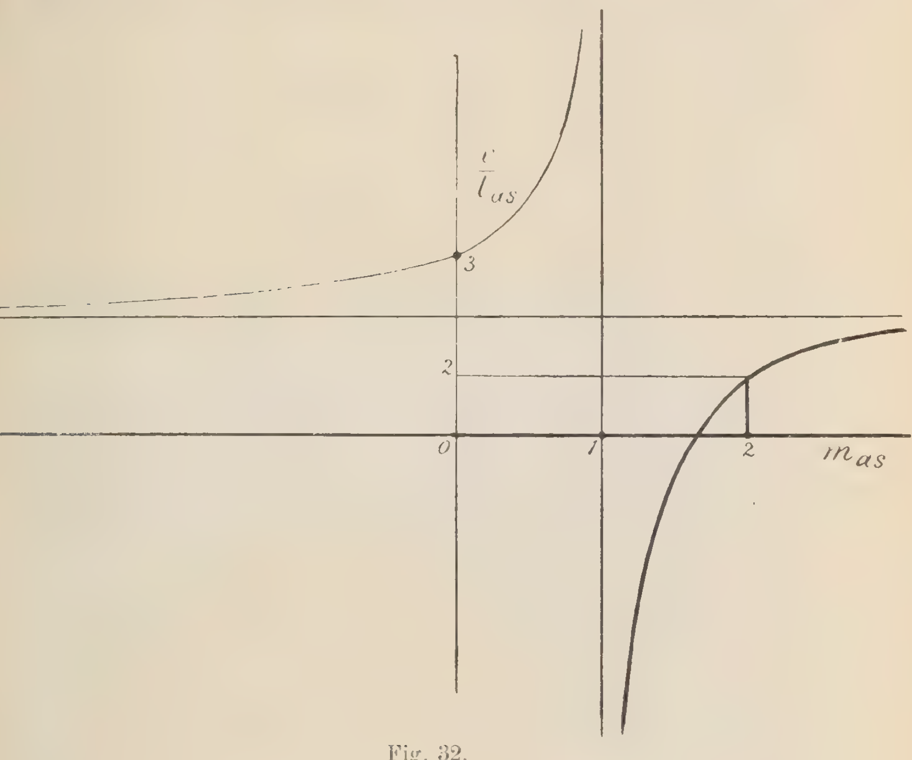


Fig. 32.

$\frac{v}{b} = 4$ exige $m = {}^1/_2$.

Un exemple de substances telles que m serait compris entre 0 et 1 et présentant un minimum de température de plissement serait donc inexplicable.

J'ai plus d'une fois attiré l'attention sur la relation :

$$2a \frac{d^2a}{dx^2} = \left(\frac{da}{dx}\right)^2 + 4(a_1 a_2 - a_{12}{}^2),$$

qui résulte de l'hypothèse d'après laquelle a_x serait une fonction du 2d degré de x et, comprenant combien il serait utile de trouver une relation entre a_{12} et a_1 et a_2, j'ai déjà montré dans ma théorie moléculaire des mélanges binaires que l'équation de la courbe spinodale d'un mélange binaire serait considérablement simplifiée si l'on pouvait admettre la relation ${a_{12}}^2 = a_1 a_2$. J'ai d'ailleurs signalé d'autres relations entre ces grandeurs; mais je me suis toujours soigneusement gardé de faire usage d'une relation déterminée et même d'en admettre la probabilité. Seulement j'ai posé plus d'une fois $a_1 + a_2 > 2a_{12}$ pour des mélanges à température de plissement minima et inversement $a_1 + a_2 < 2a_{12}$ pour le cas où il y aurait des mélanges à température de plissement maxima. Et j'ai insisté sur ce point qu'il n'y a aucune raison de poser par ex. ${a_{12}}^2 = a_1 a_2$. Voici les considérations qui m'y ont surtout conduit.

Dans l'équation d'état pour une substance simple, les deux constantes b et a ne sont pas introduites avec le même droit ni avec la même certitude. On conclut en toute sécurité à l'existence de la grandeur b, dès que l'on tient pour une propriété indispensable de la matière celle d'occuper de l'espace. Même MAXWELL, qui ne voulait pas accorder de volume propre aux molécules et qui voulait les considérer comme des points matériels, comprenait qu'il ne pouvait pas se produire de chocs entre de pareils points matériels et était forcé de leur attribuer au moins un volume apparent. C'est en faisant intervenir une force répulsive qu'il rendait compréhensible qu'elles ne se rencontrent jamais, et se conduisent, en changeant de vitesse lorsqu'elles s'approchent de très près les unes des autres, comme des corpuscules doués d',,impénétrabilité". Une pareille hypothèse a le défaut de manquer de probabilité. La force répulsive serait probablement inversement proportionnelle à la cinquième puissance de la distance. Comment et pourquoi cette répulsion passerait, à une certaine distance, à une attraction, voilà une question que MAXWELL ne s'est peut-être jamais posée; dans tous les cas il ne l'a pas résolue. L'introduction de la grandeur b dans l'équation d'état est donc parfaitement compréhensible, et elle est nécessaire pour quiconque admet la réalité de l'existence de la matière.

Mais il n'en est pas de même, du moins pas au même degré, de la grandeur a. Pourquoi l'attraction moléculaire est-elle un attribut nécessaire de la matière? L'idée que ,,la matière est quelque chose d'étendu" n'implique pas que ce quelque chose soit doué d'attraction. Il se peut que tôt ou tard nous nous fassions une conception telle de l'essence

des molécules, qu'il en résulte nécessairement qu'elles s'attirent les unes les autres et qu'il soit possible même de calculer la grandeur de cette attraction. Voilà pourquoi on s'efforce, dans ces derniers temps, de pénétrer plus avant dans la constitution de la molécule, et l'on se les figure p. ex. comme formés de points électriques doubles, permanents ou vibrants. Mais même si cette hypothèse rendait suffisamment compte de l'attraction moléculaire, même alors il n'en résulterait pas encore que l'attraction existe. La question serait tout simplement changée en cette autre: existe-t-il, oui ou non, dans une molécule des points doubles électriques? Et à la page 92 de ma dissertation (1873), lorsque la question se posait de savoir si l'hydrogène aurait aussi une température critique, j'ai cru devoir répondre que cela était fort probable, mais pour un motif qui malgré tout n'était pas tout à fait à l'abri du doute, savoir „que la matière devait toujours être douée d'attraction''. Il est indéniable que tout ce que nous connaissons en fait de matière est soumis à la pesanteur; mais il est plus que risqué de conclure de l'existence d'une attraction newtonienne à l'existence d'une attraction moléculaire.

Je n'écris pas ceci pour faire douter de l'existence d'un a pour l'hélium, car, puisque toutes les autres substances ont un a, nous pouvons répéter pour ce gaz ce que j'ai dit autrefois pour l'hydrogène. Mais je veux faire remarquer que la valeur de a ne dépend pas seulement du poids moléculaire. Car si tel était le cas on aurait $\frac{a_1}{m_1^2} = \frac{a_2}{m_2^2}$, une relation qui certainement n'est pas vérifiée; d'ailleurs, on aurait alors aussi $\frac{a_1}{m_1^2} = \frac{a_2}{m_2^2} = \frac{a_{12}}{m_1 m_2}$, donc $a_{12}^2 = a_1 a_2$, et cette relation non plus n'est probablement jamais vérifiée.

J'ai compris dès le début qu'une pareille relation, admise sans raison, laisserait inexpliqués une foule de phénomènes présentés par les mélanges binaires. Il y a déjà longtemps que KORTEWEG a montré dans son travail sur „La surface ψ dans le cas de symétrie'', jusqu'à quel point les phénomènes présentés par un mélange binaire dépendent de la valeur que l'on attribue à a_{12}. Pour des valeurs de a_{12} comprises entre des limites déterminées il pourrait exister non seulement des équilibres de trois phases, mais même de quatre phases, évidemment pour une seule valeur de T. L'hypothèse $a_{12}^2 = a_1 a_2$ n'est donc pas sans conséquence. Et pourtant on la voit faire bien souvent. Or j'ai

entrepris la présente étude pour montrer qu'en faisant cette supposition on rendrait impossible l'existence d'un minimum de température de plissement. Et en même temps j'ai voulu faire remarquer qu'il faudrait modifier complètement l'allure des isobares, telle qu'elle a été donnée dans la fig. 1 de ces „Contributions", pour la rendre conforme à d'autres suppositions relatives à a_{12} que celles d'où je suis parti.

Si dans l'équation

$$2a\frac{d^2a}{dx^2}=\left(\frac{da}{dx}\right)^2+4(a_1a_2-a_{12}{}^2)$$

nous remplaçons $\left(\frac{da}{dx}\right)^2$ par sa valeur $ma\frac{d^2a}{dx^2}$, où, dans le cas d'un minimum de température de plissement, la valeur de m au point de contact des courbes $\left(\frac{dp}{dx}\right)_v=0$ et $\left(\frac{dp}{dv}\right)_x=0$ est comprise entre 0 et 1, nous trouvons:

$$\left(\frac{2}{m}-1\right)\left(\frac{da}{dx}\right)^2=4(a_1a_2-a_{12}{}^2)$$

$$(2-m)\,a\frac{d^2a}{dx^2}=4(a_1a_2-a_{12}{}^2).$$

Or $\frac{d^2a}{dx^2}=2(a_1+a_2-2a_{12})$. Comme on ne saurait avoir en même temps $a_1a_2=a_{12}{}^2$ et $a_1+a_2=2a_{12}$, à moins d'avoir $a_1=a_2$, il est impossible de satisfaire à cette équation autrement qu'en posant $a_1a_2>a_{12}{}^2$.

La supposition $a_1a_2=a_{12}{}^2$ donne pour m la valeur 2, d'où résulte pour $\frac{v}{b}$, au point de contact des courbes $\left(\frac{dp}{dx}\right)_v=0$ et $\left(\frac{dp}{dv}\right)_x=0$, la valeur 1 (fig. 32).

Ce n'est qu'en posant $a_1a_2<a^2_{12}$ que m devient >2 et que nous trouvons pour le point de contact des deux courbes des valeurs de $\frac{v}{b}$ plus grandes que 1 et par conséquent possibles. Mais ces valeurs ne peuvent atteindre que 2 tout au plus. Dans de pareils cas il y a contact de $\left(\frac{dp}{dx}\right)_v=0$ et de la branche liquide de $\left(\frac{dp}{dv}\right)_x=0$; ce qui sig-

nifie, pour la fig. 1, que la branche liquide de $\left(\frac{dp}{dv}\right)_x = 0$ pourrait se rapprocher de $\left(\frac{dp}{dx}\right)_v = 0$ à droite, mais seulement jusqu'à la portion de courbe située au-delà du volume minimum et qui se dirige de nouveau vers des volumes plus grands. Si l'on suppose que a^2_{12} peut devenir plus grand que $a_1 a_2$, la fig. 1 ne représenterait pas toutes les possibilités d'allure des isobares par rapport à $\left(\frac{dp}{dx}\right)_v = 0$. Mais j'ai déjà fait observer antérieurement (tome XIII, p. 27) comment il faudrait étendre la figure si l'on admettait la possibilité d'autres cas au sujet de la valeur de $a_1 + a_2 - 2a_{12}$, par exemple $a_1 + a_2 - 2a_{12} = 0$ ou $a_1 + a_2 - 2a_{12} < 0$, et l'hypothèse $a_1 a_2 < a^2_{12}$ est dans cette direction.

Si l'on continue à augmenter a_{12}, non seulement au-dessus de $\sqrt{a_1 a_2}$ mais même au-dessus de $\frac{a_1 + a_2}{2}$, on trouve que $m = -\frac{\left(\frac{da}{dx}\right)^2}{a\frac{d^2a}{dx^2}}$ est négatif et que $\frac{v}{b}$, au point de contact de $\left(\frac{dp}{dx}\right)_v = 0$ et $\left(\frac{dp}{dv}\right)_x = 0$, est compris entre 2 et 3; ce point de contact est donc situé toujours sur la branche liquide de $\left(\frac{dp}{dv}\right)_x = 0$.

Nous pouvons arriver aux mêmes résultats d'une autre façon, ce qui nous fournit l'occasion de faire quelques nouvelles remarques. Supposons notamment que l'on élimine v entre les deux équations $\left(\frac{dp}{dx}\right)_v = 0$ et $\left(\frac{dp}{dv}\right)_x = 0$; on obtient alors une certaine relation entre x et T. En général il correspond à chaque valeur de T deux valeurs de x. La valeur de T pour laquelle ces deux valeurs de x coïncident, en d'autres termes la valeur maxima de T, nous donne la valeur de x au point de contact des deux courbes.

Or

$$\frac{MRT}{(v-b)^2} = \frac{2a}{v^3}$$

et

$$\frac{MRT}{(v-b)^2}\frac{db}{dx} = \frac{1}{v^2}\frac{dv}{dx}$$

donnent

$$\frac{2\frac{db}{dx}}{v} = \frac{\frac{da}{dx}}{a} \tag{6}$$

pour un point d'intersection.

Comme pour des valeurs réalisables de v il faut que v soit positif et $> b$, une intersection des deux courbes n'est possible que si $\frac{da}{dx}$ est positif et $\frac{\frac{da}{dx}}{a} < \frac{2\frac{db}{dx}}{b}$. La dernière condition peut encore s'écrire $\frac{d\frac{a}{b^2}}{dx} < 0$. Les deux courbes ne pourront donc jamais s'entrecouper dans une région où la pression critique va en augmentant. Bornons-nous donc à des pressions critiques décroissantes. Le lieu géométrique (6) a pour équation différentielle

$$\frac{2\frac{db}{dx}}{v^2}\frac{dv}{dx} = \frac{a\frac{d^2a}{dx^2} - \left(\frac{da}{dx}\right)^2}{a^2}. \tag{7}$$

Aussi longtemps donc que $m = \frac{\left(\frac{da}{dx}\right)^2}{a\frac{d^2a}{dx^2}} < 1$, $\frac{dv}{dx}$ est négatif. Ce n'est que dans un domaine où $m = 1$ que $\frac{dv}{dx}$ sera devenu positif. Et si l'on pouvait admettre $a_1 a_2 = a_{12}^2$, c. à d. $m = 2$, le lieu géométrique des points d'intersection des deux courbes se déplacerait vers des volumes croissants à mesure que x augmente, et aurait donc une tout autre allure qu'il n'est réellement le cas pour des mélanges présentant un minimum de température de plissement. Si l'on tire v de (6) et que l'on substitue cette valeur dans

$$MRT = \frac{2ab}{b\,v}\left(1 - \frac{b}{v}\right)^2,$$

on obtient

$$MRT = \frac{a}{b} \frac{\frac{1}{a}\frac{da}{dx}}{\frac{1}{b}\frac{db}{dx}} \left\{ 1 - \frac{\frac{1}{2a}\frac{da}{dx}}{\frac{1}{b}\frac{db}{dx}} \right\}^2. \tag{7}$$

Pour des valeurs de x pour lesquelles $\frac{da}{dx} = 0$ et $\frac{2}{b}\frac{db}{dx} = \frac{1}{a}\frac{da}{dx}$ ou $\frac{d \log \frac{a}{b^2}}{dx} = 0$, la valeur de T est nulle. Il y a donc des systèmes de deux valeurs de x, de plus en plus rapprochées, pour lesquels il y a une même valeur de T. Et pour la valeur maxima de T les deux valeurs de x se sont confondues. En différentiant (7) on obtient une équation que l'on peut mettre sous la forme

$$\frac{2a}{b}\frac{db}{dx} = \frac{3a\frac{d^2a}{dx^2} - 2\left(\frac{da}{dx}\right)^2}{a\frac{d^2a}{dx^2} - \left(\frac{da}{dx}\right)^2} \frac{da}{dx},$$

qui conduit de nouveau à (4), si l'on tient compte de (6).

Il résulte de ce qui précède qu' admettre ${a_{12}}^2 = a_1 a_2$ revient à poser $m = 2$. Pour des mélanges offrant une température de plissement minima la valeur de m diffère considérablement de cette valeur, puisqu'elle est < 1, et par conséquent ${a_{12}}^2$ différera assez bien de $a_1 a_2$. Si nous posons ${a_{12}}^2 = l^2 a_1 a_2$ avec $l^2 < 1$, nous déduisons de

$$2a\frac{d^2a}{dx^2} = \left(\frac{da}{dx}\right)^2 + 4(1 - l^2) a_1 a_2$$

que

$$(2 - m) a \frac{d^2a}{dx^2} = 4(1 - l^2) a_1 a_2,$$

ou bien

$$\left(1 - \frac{m}{2}\right)(a_1 + a_2 - 2a_{12}) a = (1 - l^2) a_1 a_2.$$

On peut déduire de cette équation que m peut être voisin de 2, même si l diffère assez considérablement de 1.

Comme la valeur de a varie avec x, le rapport de $1-\frac{m}{2}$ et $1-l^2$ variera aussi avec x. Or, si nous supposons que a augmente avec x, ce qui sera généralement vrai, a_1 est la plus petite valeur de a et a_2 la plus grande, tandis que pour $x=\frac{1}{2}$ $a=\frac{a_1+a_2+2a_{12}}{4}$.

Le rapport $\frac{1-\frac{m}{2}}{1-l^2}$ a donc, pour $x=0$, $x=\frac{1}{2}$ et $x=1$, les valeurs suivantes:

$$\frac{1-\frac{m}{2}}{1-l^2}=\frac{a_2}{a_1+a_2-2a_{12}}=\frac{\frac{a_2}{a_1}}{\left(\sqrt{\frac{a_2}{a_1}}-1\right)^2+2(1-l)\sqrt{\frac{a_2}{a_1}}}$$

$$\frac{1-\frac{m}{2}}{1-l^2}=\frac{4a_1\,a_2}{(a_1+a_2)^2-4a^2_{12}}=\frac{4\frac{a_2}{a_1}}{\left(\frac{a_2}{a_1}-1\right)^2+4(1-l^2)\frac{a_2}{a_1}}$$

$$\frac{1-\frac{m}{2}}{1-l^2}=\frac{a_1}{a_1+a_2-2a_{12}}=\frac{1}{\left(\sqrt{\frac{a_2}{a_1}}-1\right)^2+2(1-l)\sqrt{\frac{a_2}{a_1}}}.$$

Prenons la 2e de ces équations, qui permet de tirer le plus aisément des conclusions relatives à la valeur de m pour des valeurs données de l^2; mettons-la d'abord sous la forme suivante:

$$\frac{2}{m}-1=\frac{4(1-l^2)\frac{a_2}{a_1}}{\left(\frac{a_2}{a_1}-1\right)^2}.$$

Si nous prenons toujours la même valeur de $1-l^2$, mais des valeurs différentes de $\frac{a_2}{a_1}$, nous trouvons des différences très grandes dans les valeurs de m. Ainsi p. ex., pour $\frac{a_2}{a_1}=2$, $\frac{2}{m}-1=8(1-l^2)$, d'où $m=\frac{2}{1+8(1-l^2)}$; mais avec $\frac{a_2}{a_1}=11$, on trouve que $m=\frac{2}{1+0,44(1-l^2)}$.

Avec $l^2 = 1$ on trouve évidemment dans les deux cas $m = 2$. Mais pour des valeurs de l plus petites les valeurs de m diffèrent considérablement. Pour $l = 0$ les valeurs sont $\frac{2}{9}$ et $\frac{2}{1,44}$.

Si nous avions discuté la 3e équation, nous aurions trouvé des valeurs de m plus grandes encore. Avec la 1re les valeurs auraient été évidemment plus petites.

Demandons-nous enfin quelle est l'allure de la ligne $\left(\frac{dp}{dx}\right)_v = 0$, dans les cas où il ne saurait y avoir de contact avec la ligne $\left(\frac{dp}{dv}\right)_x = 0$, à moins que ce ne soit du côté des volumes liquides. Nous avons vu plus haut qu'alors le lieu géométrique des points d'intersection des deux courbes (équ. 7) se dirige vers les grands volumes lorsque x augmente. Pour une valeur donnée de T il n'existe de la courbe $\left(\frac{dp}{dx}\right)_v = 0$ que la portion qui se dirige vers les volumes croissants. La portion de gauche, qui peut atteindre un volume infiniment grand, a disparu. Dans le cas ordinaire ce volume infiniment grand correspond à une valeur de x que l'on peut déduire de $MRT\frac{db}{dx} = \frac{da}{dx}$. Alors $\frac{v-b}{v} = \sqrt{\frac{MRT\frac{db}{dx}}{\frac{da}{dx}}}$ et le premier membre de cette équation est égal à l'unité parce que $\frac{v}{b} = \infty$. Mais il y a un autre cas encore où $\frac{v-b}{v}$ peut devenir égal à 1, notamment lorsque $b = 0$. Or ceci n'est possible que si l'on se permet d'extrapoler jusqu'à des valeurs négatives de x, et que l'on choisisse pour b une fonction de x telle qu'elle puisse s'annuler pour $x < 0$. Cela a lieu pour une fonction linéaire, mais une relation comme $b = b_1 (1-x) + b_2 x$ n'est qu'approchée. Nous ne pouvons pas nous occuper de la question de savoir s'il pourrait en être ainsi encore pour une forme plus exacte de $b = f(x)$. Il faut alors en outre que, si l'on donne à x des valeurs négatives de plus en plus grandes en valeur absolue, b s'annulle avant $\frac{da}{dx}$. Mais il faut pour cela que l'allure des courbes p soit modifiée. Je ne m' occuperai pas de cette question, d'autant plus que M. Kohnstamm m'a communiqué qu'il s'est déjà occupé de

l'étude des modifications dans l'allure des isobares, et que lui aussi est arrivé à cette conclusion, que la situation relative des valeurs de x pour lesquelles $b=0$ et $\frac{da}{dx}=0$ est décisive en cette matière. Pour le moment je laisserai d'ailleurs pendante la question de savoir si, moyennant d'autres hypothèses, il pourrait y avoir pour m compris entre 0 et 1 un minimum de température de plissement, bien distinct du minimum de $\frac{a_x}{b_x}$.

LA RENCONTRE DES COURBES
$\frac{d^2p}{dv\,dx}=0$ ET $\frac{dp}{dv}=0$.

D'après l'équation d'état approchée l'allure de la courbe $\frac{d^2p}{dv\,dx}=0$ est donnée par l'équation:

$$\frac{MRT\frac{db}{dx}}{(v-b)^3}=\frac{\frac{da}{dx}}{v^3}.$$

Ainsi que je l'ai déjà fait observer à diverses reprises, cette allure est semblable à celle de la courbe $\frac{dp}{dx}=0$. Pour une valeur donnée de T elle a une asymptote correspondant à la valeur de x pour laquelle, à l'état gazeux dilué, l'écart de la loi de Boyle-Mariotte est maximum, c. à d. pour laquelle $MRT\frac{db}{dx}=\frac{da}{dx}$. Il y a un volume minimum sur la ligne $v-b=3\frac{db}{dx}\frac{\frac{da}{dx}}{\frac{d^2a}{dx^2}}$, alors que la ligne $\frac{dp}{dx}=0$ présente un pareil minimum de volume sur la ligne $v-b=2\frac{db}{dx}\frac{\frac{da}{dx}}{\frac{d^2a}{dx^2}}$.

Les points d'intersection de $\frac{d^2p}{dv\,dx}=0$ et $\frac{dp}{dv}=0$ font connaître les points où $\frac{dp}{dv}=0$ présente une tangente parallèle à l'axe des x, ainsi

qu'il resulte de l'équation $\frac{d^2p}{dv^2}\frac{dv}{dx}+\frac{d^2p}{dx\,dv}=0$. En un pareil point d'intersection on a à la fois $\frac{MRT}{(v-b)^2}=\frac{2a}{v^3}$ et $\frac{MRT\frac{db}{dx}}{(v-b)^3}=\frac{\frac{da}{dx}}{v^3}$; donc $\frac{\frac{db}{dx}}{v-b}=\frac{\frac{da}{dv}}{2a}$, et cette dernière équation représente le lieu géométrique des points d'intersection. Différentiant ce lieu géométrique, mis sous la forme $v-b=2\frac{db}{dx}\frac{a}{\frac{da}{dx}}$, on trouve $\frac{dv}{dx}=\frac{db}{dx}\frac{3\left(\frac{da}{dx}\right)^2-2a\frac{d^2a}{dx^2}}{\left(\frac{da}{dx}\right)^2}$. Si l'on se figure que le diagramme comprend toutes les valeurs de x, ascendantes p. ex. à partir de celle pour laquelle $\frac{da}{dx}=0$, ce lieu géométrique est une courbe présentant une asymptote correspondant à la valeur de x pour laquelle $\frac{da}{dx}=0$, et offrant un volume minimum à la valeur de x pour laquelle $\left(\frac{da}{dx}\right)^2=\frac{2}{3}a\frac{d^2a}{dx^2}$. Pour des valeurs de x plus grandes le volume va en augmentant.

Si dans $\frac{\frac{db}{dx}}{v-b}=\frac{\frac{da}{dx}}{2a}$ on remplace v par la valeur $3b$, on trouve $\frac{1}{b}\frac{db}{dx}=\frac{1}{a}\frac{da}{dx}$. Dans l'équation $\frac{d^2p}{dv^2}\frac{dv}{dx}+\frac{d^2p}{dv\,dx}=0$ on n'a pas seulement alors $\frac{d^2p}{dv\,dx}=0$, mais encore $\frac{d^2p}{dv^2}=0$. La valeur de $\frac{dv}{dx}$ est alors indéterminée et à la température à laquelle cela se produit, et qui est la température minima représentée par $\frac{8}{27}\frac{a_x}{b_x}$, la courbe $\frac{dp}{dv}=0$ présente deux branches, qui s'entrecoupent au point déterminé par $v=3b$ et la valeur de x pour laquelle $\frac{1}{b}\frac{db}{dx}=\frac{1}{a}\frac{da}{dx}$. Pour des valeurs plus grandes de v, p. ex. $v=4b$, le point d'intersection des deux courbes est placé sur la branche vapeur de $\frac{dp}{dv}=0$ et inversement. Si l'on pose $v=nb$, il ré-

sulte de $\dfrac{\frac{db}{dx}}{v-b} = \dfrac{\frac{da}{dx}}{2a}$ que $\dfrac{2}{n-1} = \dfrac{\frac{1}{a}\frac{da}{dx}}{\frac{1}{b}\frac{db}{dx}}$. Pour les valeurs de x pour lesquelles le numérateur est plus petit que le dénominateur $n > 3$ et inversement. Ce n'est que dans le cas où il arrive dans le diagramme que $\frac{da}{dx}$ s'annulle que n et par conséquent aussi x s'annullent.

Si l'on cherche le point où les deux courbes se touchent mutuellement, on trouve le même point que celui où $\frac{d^2p}{dv\,dx} = 0$ présente son minimum de volume; en effet, comme en tous les points d'intersection la courbe $\frac{dp}{dv} = 0$ possède une tangente parallèle à l'axe des x, il faut qu'à l'endroit du contact la courbe $\frac{d^2p}{dx\,dv} = 0$ présente aussi une pareille tangente.

La condition pour qu'en un point de cette dernière courbe on ait $\frac{dv}{dx} = 0$, c'est $\frac{d^3p}{dv\,dx^2} = 0$. Nous avons donc

$$\frac{dp}{dv} = 0 \text{ ou } \frac{MRT}{(v-b)^2} = \frac{2a}{v^3}$$

$$\frac{d^2p}{dv\,dx} = 0 \text{ ou } \frac{MRT\frac{db}{dx}}{(v-b)^3} = \frac{\frac{da}{dx}}{v^3}$$

et

$$\frac{d^3p}{dv\,dx^2} = 0 \text{ ou } 3\,\frac{MRT\left(\frac{db}{dx}\right)^2}{(v-b)^4} = \frac{\frac{d^2a}{dx^2}}{v^3}.$$

En égalant le carré de la 2de expression au produit des deux autres on retrouve la condition

$$\left(\frac{da}{dx}\right)^2 = \frac{2}{3}\,a\,\frac{d^2a}{dx^2}.$$

Si l'on pose $a = A + 2Bx + Cx^2$, où $A = a_1$, $B = a_{12} - a_1$ et $C = a_1 + a_2 - 2\,a_{12}$, cette équation conduit à:

$$(B + Cx)^2 + \frac{B^2 - AC}{2} = 0,$$

ou

$$B + Cx = + \sqrt{\frac{a_1 a_2 - {a_{12}}^2}{2}}.$$

Le signe + devant le radical est exigé par la condition, que $\frac{da}{dx}$ soit positif. Pour que x soit réel il faut $a_1 a_2 > {a_{12}}^2$; il faut d'ailleurs que x soit compris entre 0 et 1, et cette condition est donnée par la construction de la fig. 33. Soient OO' l'axe des x, PQ une droite tracée à la hauteur $\sqrt{\frac{a_1 a_2 - {a_{12}}^2}{2}}$. Prenons $OR = a_{12} - a_1$ et $O'S = a_2 - a_{12}$, le point d'intersection de RS et PQ doit être situé entre $x = 0$ et $x = 1$, si l'on veut que la condition $\left(\frac{da}{dx}\right)^2 = \frac{2}{3}\, a\, \frac{d^2 a}{dx^2}$ soit satisfaite dans le diagramme.

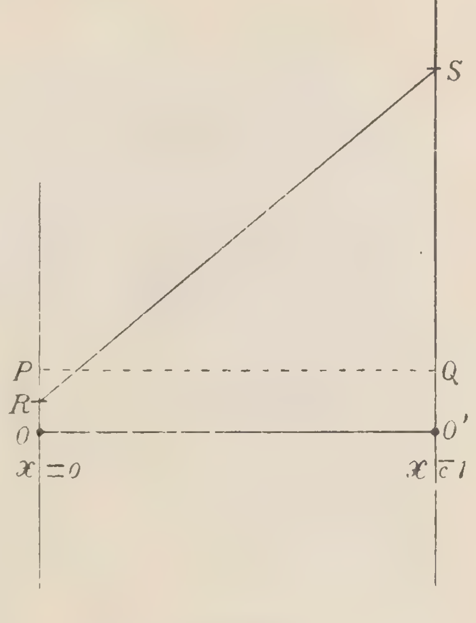


Fig. 33.

D'après le résultat obtenu à la page 184 et relatif au point où la courbe $\left(\frac{dp}{dx}\right)_v = 0$ touche $\left(\frac{dp}{dv}\right)_x = 0$, la valeur de x où $\left(\frac{da}{dx}\right)^2 = \frac{2}{3} a \left(\frac{d^2 a}{dx^2}\right)$ ne doit pas être fort éloignée de ce point de contact.

Mais un examen direct devra apprendre si ce point ne peut même pas être situé à droite de la valeur de x pour laquelle $\frac{a_x}{b_x}$ passe par un minimum.

Cet examen apprendra en même temps si, au cas où il y a contact

entre les deux courbes $\frac{dp}{dv} = 0$ et $\frac{d^2p}{dv\,dx} = 0$, la température atteint une valeur maxima ou minima.

Eliminons la valeur de v entre les équations des deux courbes. Nous pouvons le faire e. a. en tirant la valeur de v de $\frac{2\frac{db}{dx}}{v-b} = \frac{1}{a}\frac{da}{dx}$ pour la substituer dans $\frac{d^2p}{dv\,dx} = 0$. Posons:

$$\frac{v-b}{b} = 2\frac{\frac{1}{b}\frac{db}{dx}}{\frac{1}{a}\frac{da}{dx}} = 2z$$

ou

$$\frac{v}{b} = 1 + 2z$$

et

$$\frac{b}{v} = \frac{1}{1+2z}$$

et

$$1 - \frac{b}{v} = \frac{2z}{1+2z}.$$

Il résulte de $\frac{d^2p}{dv\,dx} = 0$ que

$$1 - \frac{b}{v} = \sqrt[3]{\frac{MRT\frac{db}{dx}}{\frac{da}{dx}}}.$$

Donc

$$\sqrt[3]{\frac{MRT\frac{db}{dx}}{\frac{da}{dx}}} = \frac{2z}{1+2z}.$$

Par différentiation logarithmique il vient:

$$\frac{1}{3T}\frac{dT}{dx}-\frac{1}{3}\frac{\frac{d^2a}{dx^2}}{\frac{da}{dx}}=\frac{1}{z}\frac{da}{dx}\frac{1}{1+2z}.$$

Or

$$\frac{1}{z}\frac{dz}{dx}=\frac{1}{a}\frac{da}{dx}-\frac{1}{b}\frac{db}{dx}-\frac{\frac{d^2a}{dx^2}}{\frac{da}{dx}}$$

ou

$$\frac{1+2z}{3T}\frac{dT}{dx}-\frac{1}{3}\frac{\frac{d^2a}{dx^2}}{\frac{da}{dx}}(1+2z)=\frac{1}{a}\frac{da}{dx}-\frac{1}{b}\frac{db}{dx}-\frac{\frac{d^2a}{dx^2}}{\frac{da}{dx}}$$

ou

$$\frac{1+2z}{3T}\frac{dT}{dx}+\frac{2}{3}\frac{\frac{d^2a}{dx^2}}{\frac{da}{dx}}(1-z)=\frac{1}{a}\frac{da}{dx}-\frac{1}{b}\frac{db}{dx}$$

ou encore

$$\frac{1+2z}{3T}\frac{dT}{dx}=\left[\frac{1}{a}\frac{da}{dx}-\frac{1}{b}\frac{db}{dx}\right]\left[1-\frac{2}{3}\frac{a\frac{d^2a}{dx^2}}{\left(\frac{da}{dx}\right)^2}\right].$$

La valeur de $\frac{dT}{dx}$ s'annulle donc, 1° si $\frac{1}{a}\frac{da}{dx}=\frac{1}{b}\frac{db}{dx}$ et 2° si $\left(\frac{da}{dx}\right)^2=\frac{2}{3}a\frac{d^2a}{dx^2}$. Pour représenter T comme fonction de x, commençons par de petites valeurs de x, et si nous permettons à x de prendre des valeurs négatives, pour $\frac{da}{dx}=0$ p. ex. les deux facteurs dans l'expression de $\frac{dT}{dx}$ sont négatifs, donc $\frac{dT}{dx}$ est positif. Lorsque x augmente on atteint une valeur de x pour laquelle un de ces facteurs s'annulle. Pour des valeurs de x plus élevées encore le 2[d] facteur s'annulle. Entre ces deux valeurs particulières de x $\frac{dT}{dx}$ est négatif, et pour des valeurs de x qui

sont plus grandes que celles pour lesquelles le second facteur s'annulle $\frac{dT}{dx}$ est de nouveau positif. La valeur de T présente donc un maximum et un minimum.

En général nous avons à considérer maintenant deux cas, suivant que la valeur de x pour laquelle $\frac{1}{a}\frac{da}{dx} = \frac{1}{b}\frac{db}{dx}$ est plus petite ou plus grande que celle pour laquelle $\left(\frac{da}{dx}\right) = \frac{2}{3} a \frac{d^2a}{dx^2}$. Le cas intermédiaire, celui où ces deux valeurs de x coïncident, pourrait être considéré comme une troisième possibilité. Nommons T_M le maximum de température et T_m le minimum. Pour des valeurs de T inférieures à T_m il n'y a qu'un seul point d'intersection des courbes $\frac{dp}{dv} = 0$ et $\frac{d^2p}{dv\,dx} = 0$; ce point correspond à une petite valeur de x. Pour des valeurs de T supérieures à T_M il n'y a de même qu'un seul point d'intersection, correspondant à une grande valeur de x. Mais pour des valeurs de T comprises entre T_m et T_M il y a 3 points d'intersection. De ces trois points il y en a toujours un, le moyen, qui correspond à une valeur de x comprise entre celles qui annulent le premier facteur et le second.

Pour donner un aperçu de l'allure des points d'intersection de $\frac{dp}{dv} = 0$ et $\frac{d^2p}{dv\,dx} = 0$ à diverses températures, et par conséquent des circonstances dans lesquelles $\frac{dp}{dv} = 0$ présente un maximum ou un minimum de volume, nous traiterons séparément les cas relatifs aux diverses situations des deux valeurs de x, pour lesquelles on a $\frac{1}{a}\frac{da}{dx} = \frac{1}{b}\frac{db}{dx}$ et $\left(\frac{da}{dx}\right)^2 = \frac{2}{3} a \frac{d^2a}{dx^2}$.

Prenons d'abord le cas où c'est la valeur de x qui rend minima la valeur de $\frac{a_x}{b_x}$ qui est la plus petite. Ce cas est le plus simple et a déjà été traité antérieurement. Il passe alors par le point double de $\frac{dp}{dv} = 0$ une courbe $\frac{d^2p}{dv\,dx} = 0$ qui est représentée par α dans la fig. 34. Pour une valeur plus basse de T la courbe α est venue en β et

$\frac{dp}{dv} = 0$ est venue en γ, de sorte qu'il y a deux points d'intersection (1) et (2). Mais pour des valeurs plus élevées de T ces deux points d'intersection n'existent plus; alors la ligne $\frac{d^2p}{dv\,dx} = 0$ passe entre les deux branches en lesquelles se décompose $\frac{dp}{dv} = 0$ et ne les coupe pas, du moins pas à cet endroit là. Il y a alors un autre point d'intersection, correspondant à une valeur de x bien plus élevée, notamment sur la branche de $\frac{d^2p}{dv\,dx} = 0$ qui retourne vers des volumes plus grands. En ce point d'intersection la branche de droite de $\frac{dp}{dv} = 0$ atteint son

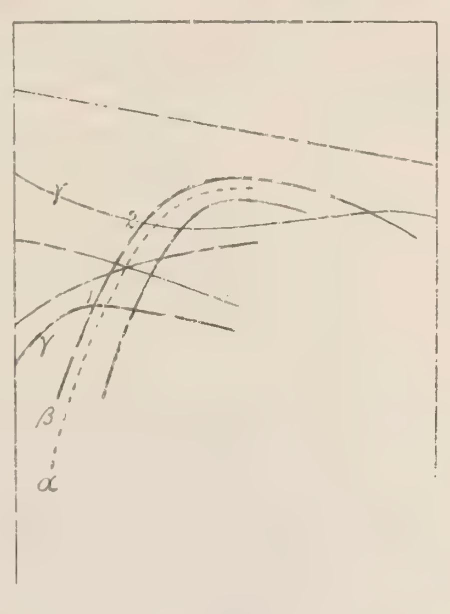


Fig. 34.

volume minimum. Pour des valeurs de T inférieures à celles du point de scission de $\frac{dp}{dv} = 0$, la branche liquide de $\frac{dp}{dv} = 0$ a donc deux points d'intersection avec $\frac{d^2p}{dv\,dx} = 0$, et par conséquent un maximum et un minimum de volume; en même temps il y a un volume minimum sur la branche vapeur, pour une valeur de x beaucoup plus petite. Si T s'abaisse davantage, les volumes maximum et minimum de la branche liquide vont en se rapprochant, et pour la valeur de x où $\left(\frac{da}{dx}\right)^2 = \frac{2}{3} a \frac{d^2a}{dx^2}$ ils coïncident. La branche vapeur offre alors deux valeurs coïncidentes de x pour lesquelles $\frac{dv}{dx} = 0$, et par conséquent un point d'inflexion, notamment au volume qui est le volume minimum auquel les deux courbes s'entrecoupent. A une température plus basse encore la branche liquide n'a

plus de point d'intersection, mais celui de la branche vapeur subsiste, et se déplace continuellement vers de plus petites valeurs de x. Il est à peine nécessaire de dire que dans cette description je considère encore une fois comme *réalisables* des valeurs négatives de x. La condition pour que la courbe $\frac{dp}{dv} = 0$ présente un point où $\frac{dv}{dx} = 0$ et $\frac{d^2v}{dx^2} = 0$ est donnée par

$$\frac{d^2p}{dv^2}\frac{dv}{dx} + \frac{d^2p}{dv\,dx} = 0$$

et

$$\frac{d^2p}{dv^2}\frac{d^2v}{dx^2} + \frac{d^3p}{dv^3}\left(\frac{dv}{dx}\right)^2 + 2\frac{d^2p}{dv\,dx}\left(\frac{dv}{dx}\right) + \frac{d^3p}{dv\,dx^2} = 0.$$

Donc, outre $\frac{dp}{dv} = 0$ on a encore $\frac{d^2p}{dv\,dx} = 0$ et $\frac{d^3p}{dv\,dx^2} = 0$.

Examinons maintenant le 2^d cas, où la valeur de x correspondant à $\left(\frac{da}{dx}\right)^2 = \frac{2}{3}a\frac{d^2a}{dx^2}$ est la plus petite. Pour cette valeur de x la valeur de T est un maximum, et la température du point de séparation de $\frac{dp}{dv} = 0$ sera un minimum. Cela veut donc dire que, si T s'abaisse, il y a deux points d'intersection qui *disparaissent*, tandis que dans le cas précédent l'abaissement de T faisait *apparaître* deux nouveaux points d'intersection.

Partons de ce minimum de température; il passe alors par le point de séparation une courbe $\frac{d^2p}{dv\,dx} = 0$, qui peut être considérée comme ayant en ce point deux points communs avec la ligne $\frac{dp}{dv} = 0$, et un troisième point d'intersection encore à une valeur de x plus petite. A cause de cette petite valeur de x ce troisième point d'intersection doit être cherché sur la branche vapeur de la branche de gauche de $\frac{dp}{dv} = 0$. La fig. 35 représente pour cette valeur de T la situation des trois points d'intersection. Lorsque T est plus bas deux des points d'intersection sont situés sur la branche vapeur de la branche de gauche de la courbe $\frac{dp}{dv} = 0$ et un troisième sur la branche liquide de l'autre

branche. Lorsque T s'élève les deux points d'intersection sur la branche de gauche coïncident avec le point pour lequel x correspond à $\left(\frac{da}{dx}\right)^2 = \frac{2}{3} a \frac{d^2a}{dx^2}$. Il résulte de tout cela qu'à la température du point de séparation la partie de la courbe $\frac{d^2p}{dv\,dx} = 0$ qui passe par le point de séparation est celle qui est située au-delà du minimum de volume.

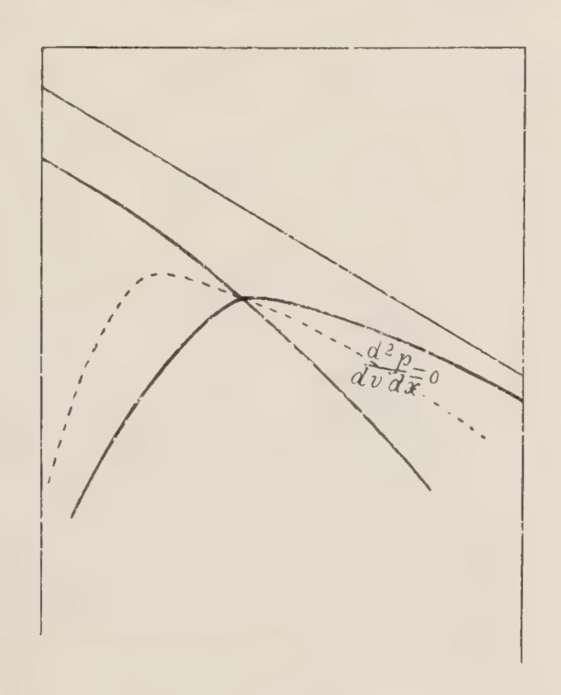


Fig. 35.

Pour des températures plus basses que celles du point de séparation cette portion de la courbe se trouve toute entière dans la région instable.

Cherchons de quoi il dépend que la valeur de x, qui correspond à $\frac{1}{a}\frac{da}{dx} = \frac{1}{b}\frac{db}{dx}$, soit plus petite ou plus grande que celle pour laquelle $\left(\frac{da}{dx}\right)^2 = \frac{2}{3} a \frac{d^2a}{dx^2}$; pour y arriver nous allons substituer dans

$$b\frac{da}{dx} - a\frac{db}{dx}$$

la valeur de x qui résulte de la seconde de ces deux équations. Si nous trouvons une expression positive nous avons affaire au premier cas; alors le point où $\left(\frac{da}{dx}\right) = \frac{2}{3}a\frac{d^2a}{dx^2}$ est situé dans la région où la valeur de $\frac{a}{b}$ augmente de nouveau.

Par élimination de a on peut encore mettre $b\frac{da}{dx} - a\frac{db}{dx}$ sous la forme:

$$\frac{da}{dx}\left\{b - \frac{3}{2}\frac{db}{dx}\frac{\frac{da}{dx}}{\frac{d^2a}{dx^2}}\right\},$$

et comme $\frac{da}{dx}$ doit être positif, de même que $\frac{d^2a}{dx^2}$, le signe dépend de

$$\frac{2}{3}b\frac{d^2a}{dx^2} - \frac{3}{2}\frac{db}{dx}\frac{da}{dx}.$$

Posant $b_2 = nb_1$ et $a = A + 2Bx + Cx^2$, cette expression devient:

$$\frac{2}{3}C[1 + (n-1)x] - (n-1)[B + Cx],$$

ou

$$\frac{2}{3}C + \frac{2}{3}(n-1)Cx - (n-1)(B + Cx),$$

ou encore

$$\frac{2}{3}\frac{C}{n-1} - \frac{2}{3}B - \frac{B + Cx}{3}.$$

Or nous avons trouvé ci-dessus que $B + Cx = +\sqrt{\frac{a_1a_2 - a^2_{12}}{2}}$,

et comme $B = a_{12} - a_1$ et $C = a_1 + a_2 - 2a_{12}$ le signe dépend de

$$\frac{a_1 + a_2 - 2a_{12}}{n-1} - (a_{12} - a_1) - \frac{1}{2}\sqrt{\frac{a_1a_2 - a^2_{12}}{2}}.$$

Si ce signe est positif nous avons affaire au premier cas. Pour qu'il en soit ainsi il faut donc, mais cela ne suffit pas,

$$\frac{(a_2 - a_{12}) - (a_{12} - a_1)}{a_{12} - a_1} > n - 1$$

ou

$$\frac{a_2 - a_{12}}{a_{12} - a_1} > n.$$

Les valeurs numériques suivantes satisfont aux conditions nécessaires pour le premier cas, et à la condition que les deux valeurs de x existent dans le diagramme.

Soient $n = 5$, $a_1 = 1$, $a_2 = 30$ et $a_{12} = 2$. La valeur de x, qui satisfait à $\left(\frac{da}{dx}\right)^2 = \frac{2}{3} a \frac{d^2a}{dx^2}$, est donnée par

$$(a_{12} - a_1) + (a_1 + a_2 - 2a_{12})\, x = \sqrt{\frac{a_1 a_1 - a_{12}^2}{2}}$$

ou

$$1 + 27x = \sqrt{13} = 3{,}6$$

donc

$$x_1 = \frac{2{,}6}{27}.$$

La valeur de x, qui satisfait à $\frac{1}{a}\frac{da}{dx} = \frac{1}{b}\frac{db}{dx}$ est donnée par l'équation

$$B - \frac{n-1}{2} A + Cx + \frac{n-1}{2} Cx^2,$$

ou encore

$$-1 + 27x + 54\, x^2 = 0$$

d'où

$$x_2 = 0{,}035.$$

Si nous avions posé $a_2 = 10$ sans rien changer aux autres valeurs, nous aurions eu encore $\frac{a_2 - a_{12}}{a_{12} - a_1} > n$; x_1 aurait été fourni par l'équation

$$1 + 7x_1 = \sqrt{3}\,,\ x_1 = 0{,}1045$$

et x_2 par

$$-1 + 7x_2 + 14\, x_2{}^2 = 0$$

d'où

$$x_2 = -\frac{1}{4} + \sqrt{\frac{1}{16} + \frac{1}{14}} = 0{,}116.$$

Enfin, pour choisir un exemple numérique s'accordant mieux avec ceux que l'on rencontre dans les cas de minimum de température de plissement expérimentalement étudiés, soient $n = 15$, $a_1 = 1$, $a_2 = 1{,}45$, de sorte que $T_{k_2} > T_{k_1}$; soit en outre $a_{12} = 1{,}1$; alors x_1 résulte de l'équation

$$0{,}1 + 0{,}25\, x = \sqrt{0{,}12} = 0{,}3435\ldots.$$

$$x_1 = 0{,}974$$

et x_2 de

$$-0{,}15 + 0{,}25 x + \frac{1}{1}\, 0{,}25\, x_2 = 0$$

d'où x_1 presque égal à 0,5.

Nous retrouvons donc très nettement le premier cas.

Le cas intermédiaire exigerait que x_1 soit égal à x_2. Si, pour le cas intermédiaire, nous voulons porter l'attention sur d'autres particularités encore, nous remarquons: 1°. qu'à chaque température il n'y a qu'un seul point d'intersection pour $\frac{dp}{dv} = 0$ et $\frac{d^2p}{dvdx} = 0$; 2°. qu'au point de séparation de $\frac{dp}{dv} = 0$ une des branches doit présenter une tangente parallèle à l'axe de x; de sorte que, comme les deux valeurs de $\frac{dv}{dx}$ au point double sont données par l'équation:

$$\frac{d^3p}{dv^3}\left(\frac{dv}{dx}\right)^2 + 2\frac{d^3p}{dv^2dx}\left(\frac{dv}{dx}\right) + \frac{d^3p}{dvdx^2} = 0,$$

on a de nouveau $\frac{d^3p}{dvdx^2} = 0$ (voir p. 202). Ni la branche descendante ni la branche ascendante de la courbe $\frac{d^2p}{dvdx} = 0$ ne passent par le point de séparation, mais cette courbe y présente un minimum de volume. A une température plus basse la branche vapeur de $\frac{dp}{dv} = 0$ est coupée en un point correspondant à un x plus petit, et à une température plus élevée la branche liquide de la branche de droite est coupée à une valeur un peu plus grande de x. A la température de séparation même $\frac{d^2p}{dvdx} = 0$ touche $\frac{dp}{dv} = 0$ et la tangente commune est parallèle à l'axe des x.

Si d'une façon générale nous voulons déterminer quelle est la valeur du rapport $\frac{\left(\frac{da}{dx}\right)^2}{a\frac{d^2a}{dx^2}} = m$ pour la valeur de x qui rend minimum la rapport $\frac{a_x}{b_x}$, nous pouvons opérer de la façon suivante. De

$$b\frac{da}{dx} = a\frac{db}{dx}$$

nous déduisons:

$$[1 + (n-1)x][B + Cx] = \frac{n-1}{2}(A + 2Bx + Cx^2)$$

ou

$$x^2 + \frac{2}{n-1}x + \frac{\frac{2}{n-1}B - A}{C} = 0$$

donc

$$x = -\frac{1}{n-1} + \sqrt{\left[\frac{1}{(n-1)} - \frac{B}{C}\right]^2 + \frac{AC - B^2}{C^2}}.$$

De $\left(\frac{da}{dx}\right)^2 = ma\frac{d^2a}{dx^2}$ nous déduisons:

$$(2-m)(B + Cx)^2 = m(AC - C^2)$$

ou

$$x + \frac{B}{C} = \sqrt{\frac{m}{2-m}\frac{AC - B^2}{C^2}}.$$

En exprimant que les deux valeurs de x ainsi obtenues sont égales entr' elles, nous obtenons l'équation

$$\frac{B}{C} - \frac{1}{n-1} + \sqrt{\left[\frac{1}{(n-1)^2} - \frac{B}{C}\right]^2 + \frac{AC - B^2}{C^2}} = +\sqrt{\frac{m}{2-m}\frac{AC - B^2}{C^2}}$$

d'où résulte

$$\frac{AC - B^2}{C^2} = +2\left[\frac{1}{n-1} - \frac{B}{C}\right]\sqrt{\frac{m}{2-m}\frac{AC - B^2}{C^2}} + \frac{m}{2-m}\frac{AC - B^2}{C^2}$$

ou

$$\frac{1-m}{2-m}\sqrt{\frac{AC-B^2}{C^2}}=\left[\frac{1}{n-1}-\frac{B}{C}\right]\sqrt{\frac{m}{2-m}}$$

ou

$$\frac{1-m}{\sqrt{m(2-m)}}\sqrt{\frac{AC-B^2}{C^2}}=\frac{1}{n-1}-\frac{1}{\dfrac{a_2-a_{12}}{a_{12}-a_1}-1}=\frac{\dfrac{a_2-a_{12}}{a_{12}-a_1}-n}{(n-1)\left(\dfrac{a_2-a_{12}}{a_{12}-a_1}-1\right)}$$

ou encore

$$\frac{1-m}{\sqrt{m(2-m)}}\,\frac{\sqrt{(a_1a_2-a_{12}{}^2)}}{a_{12}-a_1}=\frac{\dfrac{a_2-a_{12}}{a_{12}-a_1}-n}{n-1}.$$

En particulier $m=1$ lorsque $\dfrac{a_2-a_{12}}{a_{12}-a_1}=n$; et si l'on avait $\dfrac{a_2-a_{12}}{a_{12}-a_1}\gtrless n$ on aurait $m\lessgtr 1$, du moins si $a_{12}>a_1$.

Si l'on connaît m pour une certaine valeur de x, on peut juger de l'augmentation ou de la diminution de m d'après l'équation :

$$(2-m)\,a=\text{constante};$$

cette constante est 0 si $a_1a_2=a_{12}{}^2$, sinon elle a le même signe que $a_1a_2-a_{12}{}^2$.

LA RENCONTRE DE $\left(\dfrac{dp}{dx}\right)_v=0$ ET $\left(\dfrac{d^2\psi}{dx^2}\right)_v=0$.

Mettons encore une fois l'équation $\left(\dfrac{dp}{dx}\right)_v=0$ sous la forme $\dfrac{MRT}{(v-b)}\dfrac{db}{dx}=\dfrac{da}{dx}\dfrac{1}{v^2}$ et l'équation $\left(\dfrac{d^2\psi}{dx^2}\right)_v=0$ sous la forme

$$MRT\left\{\left(\frac{1}{x(1-x)}\right)+\left(\frac{db}{dx}\right)^2\frac{1}{(v-b)^2}\right\}=\frac{\dfrac{d^2a}{dx^2}}{v}.$$

Le lieu géométrique des points d'intersection de ces deux courbes est ainsi représenté par :

$$(v - b)^2 + \left(\frac{db}{dx}\right)^2 x(1 - x) = x(1 - x)\frac{\frac{d^2a}{dx^2}}{\frac{da}{dx}} v \frac{db}{dx}$$

ou

$$(v - b)^2 - x(1 - x)\frac{\frac{d^2a}{dx^2}}{\frac{da}{dx}}\frac{db}{dx}(v - b) + x(1 - x)\left[\frac{db}{dx} - b\frac{\frac{d^2a}{dx^2}}{\frac{da}{dx}}\right] = 0.$$

Si nous posons $b = b_1(1 - x) + b_2 x$ et $a = A + 2Bx + Cx^2$, le facteur $\dfrac{\frac{db}{dx}\frac{da}{dx} - b\frac{d^2a}{dx^2}}{\frac{da}{dx}}$ du terme connu de cette équation peut s'écrire

$$\frac{db}{dx}\frac{B - \dfrac{C}{n-1}}{B + Cx},$$

et l'équation elle même prend la forme :

$$\frac{(v - b)^2}{\left(\dfrac{db}{dx}\right)^2} - x(1 - x)\frac{C}{B + Cx}\frac{(v - b)}{\dfrac{db}{dx}} + x(1 - x)\frac{B - \dfrac{C}{n-1}}{B + Cx} = 0.$$

Si $B - \dfrac{C}{n-1}$ est négatif, l'équation a certainement une racine positive, du moins si $B + Cx$ est positif, ce qui est nécessaire pour qu'il existe une courbe $\left(\dfrac{dp}{dx}\right)_v = 0$. Quant à la racine négative, elle est sans signification pour la question qui nous occupe. La condition $\left(\dfrac{C}{n-1} - B\right)$ positif peut encore s'écrire :

$$(a_{12} - a_1)\frac{\dfrac{a_2 - a_{12}}{a_{12} - a_1} - n}{n - 1} > 0.$$

Prenons comme premier cas celui où $\dfrac{a_2 - a_{12}}{a_{12} - a_1} < n$ et comme second cas celui où $\dfrac{a_2 - a_{12}}{a_{12} - a_1} > n$.

Dans le premier cas l'équation du second degré en $\dfrac{v-b}{\dfrac{db}{dx}}$ a comme coefficient de la première puissance une expression positive, et le terme connu est également positif. Il peut y avoir alors deux valeurs de $v-b$ réelles et positives satisfaisant à l'équation. Ces racines ne sont toutefois réelles que si

$$x^2(1-x)^2\left(\frac{B+Cx}{C}\right)^2 \geqq 4x(1-x)\frac{B-\dfrac{C}{n-1}}{B+Cx}$$

ou

$$x(1-x) \geqq \left(\frac{B}{C}-\frac{1}{n-1}\right)\frac{B+Cx}{C}.$$

Elles sont imaginaires si

$$x^2 - x\left\{1-4\left(\frac{B}{C}-\frac{1}{n-1}\right)\right\} + 4\frac{B}{C}\left(\frac{B}{C}-\frac{1}{n-1}\right) > 0.$$

Pour des valeurs de x très voisines de 0 ou 1 elles sont donc imaginaires. Il s'ensuit que dans le premier cas le lieu géométrique des points d'intersection de $\left(\frac{dp}{dx}\right)_v = 0$ et $\left(\frac{d^2\psi}{dx}\right)_v = 0$ est une courbe fermée. Seulement, en divisant par $x\,(1-x)$ nous avons fait disparaître les valeurs $x=0$ et $x=1$; mais ces valeurs ne correspondent qu'à $v-b=0$ et $T=0$. Cette courbe fermée peut se réduire à un point et même disparaître complètement. La réduction à un point a lieu lorsque:

$$\left\{1-4\left(\frac{B}{C}-\frac{1}{n-1}\right)\right\}^2 = 16\,\frac{B}{C}\left(\frac{B}{C}-\frac{1}{n-1}\right)$$

ou bien

$$1-8\left(\frac{B}{C}-\frac{1}{n-1}\right)-\frac{16}{n-1}\left(\frac{B}{C}-\frac{1}{n-1}\right)=0$$

ou

$$\frac{B}{C}=\frac{1}{8}\frac{(n+3)^2}{n^2-1}$$

ou

$$\frac{a_2-a_{12}}{a_{12}-a_1}=1+8\,\frac{n^2-1}{(n+3)^2}$$

ou encore

$$\frac{a_2 - a_{12}}{a_{12} - a_1} - n = -(n-1)\left\{1 - \frac{8(n+1)}{(n+3)^2}\right\}.$$

Dans cette expression la valeur du coefficient de $n-1$ est toujours comprise entre 0 et 1 pour des valeurs de n comprises entre 1 et ∞. Pour des valeurs de $\frac{a_2 - a_{12}}{a_{12} - a_2} < 1 + 8\frac{n^2 - 1}{(n+3)^2}$ le lieu géométrique est imaginaire.

Le point où le lieu géométrique disparaît correspond à $x = \frac{n+3}{4n+1}$, donc à une valeur de x toujours comprise entre $\frac{1}{2}$ et $\frac{1}{4}$, et à $v - b = \frac{\frac{db}{dx}(n-1)}{4(n+1)}$ ou $v = \frac{b_1 + b_2}{2}$. Par substitution dans $\left(\frac{dp}{dx}\right)_v = 0$ on trouve que:

$$MRT = \frac{(a_1 + a_2 - 2a_{12})}{b_2 - b_1}\frac{(n-1)^3(n+3)(3n+1)}{16(n+1)^5}.$$

Ce n'est pas là le point où la courbe $\frac{d^2\psi}{dx^2}$ disparaît. Cela résulte déjà du fait que cette courbe disparaît entre $x = \frac{1}{3}$ et $x = \frac{1}{2}$, alors que le point en question disparaît, pour les mêmes cas, entre $x = \frac{1}{4}$ et $x = \frac{1}{2}$. Nous pouvons néanmoins en conclure que, à mesure que n se rapproche de 1, les deux points se rapprochent d'une même valeur de x.

De même, nous avons vu antérieurement (tome XIII, p. 67) que $x_g = 0{,}48$ pour $\frac{1}{n-1} = 5{,}04$, alors que $x = \frac{n+3}{4(n+3)}$ donne à peu près 0,477. Mais pour le point considéré la valeur de v est bien plus petite que pour le point où $\frac{d^2\psi}{dx^2}$ disparaît.

On peut s'attendre a priori à ce que les deux points soient différents. Représentons $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ pour diverses valeurs de T comme une surface dont les axes sont x, v et T; portons les T sur l'axe vertical. La surface a alors tout le plan x-v comme base et il y a un sommet en

$T = T_g$. Construisons de même une surface $\left(\frac{dp}{dx}\right)_v = 0$ sur les mêmes axes; à mesure que T augmente les sections $T = Cte$ dans cette surface se déplacent vers les x et les v croissants. Or cette dernière surface ne saurait passer par $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ sans donner encore d'autres points d'intersection formant une courbe. S'il pouvait y avoir tangence au sommet, cette courbe d'intersection ne devrait pas exister. Mais un plan tangent à $\frac{d^2\psi}{dx^2}$ est parallèle au plan x-v et la surface $\left(\frac{dp}{dx}\right)_v = 0$ ne présente pas un pareil plan tangent.

Que le plan tangent au sommet de $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ est parallèle au plan x-v, c'est ce qui résulte de:

$$\frac{d^3\psi}{dx^2dT}\, dT + \frac{d^3\psi}{dx^3}\, dx + \frac{d^3\psi}{dx^2dv}\, dv = 0.$$

Au sommet les expressions $\frac{d^3\psi}{dx^3}$ et $\frac{d^3\psi}{dx^2dv}$ sont toutes deux nulles, tandis que $\frac{d^3\psi}{dx^2dT}$ ne l'est pas; il s'ensuit donc que $\frac{dT}{dx}$ et $\frac{dT}{dv}$ sont nuls, ce qui veut dire que le plan tangent est parallèle au plan x-v.

Lorsque $\frac{a_2 - a_{12}}{a_{12} - a_1}$ n'est pas seulement plus petit que n, mais encore plus petit que $1 + 8\,\frac{n^2 - 1}{(n+3)^2}$, les deux courbes en question ne s'entrecoupent à aucune température.

Par contre, si $\frac{a_2 - a_{12}}{a_{12} - a_1} < n$ et $> 1 + 8\,\frac{n^2 - 1}{(n+3)^2}$, les deux surfaces $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ et $\frac{dp}{dx} = 0$ s'entrecoupent de telle façon, que la projection de la section est une courbe fermée; la section elle même est alors située du côté des petites volumes sur $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ et entre deux températures basses. Si nous représentons ces deux températures par T_1 et T_2, il y a d'abord contact pour T_1, puis il y a intersection entre T_1 et T_2 et enfin il y a de nouveau contact pour T_2. Lorsque la température s'élève à partir de T_1, c'est la courbe $\left(\frac{dp}{dx}\right)_v = 0$ qui se déplace le plus vite vers

les grands volumes, tandis que à partir de T_2 c'est la courbe $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$.

Conformément à la fig. 24 (t. XIII, p. 232) la valeur de x correspondant au minimum de volume de $\frac{dp}{dx} = 0$ est alors plus petite que celles aux points de contact; et le point où le lieu géométrique des points de contact se concentre est alors situé sur la partie de $\frac{dp}{dx} = 0$ qui se dirige vers des volumes plus grands à mesure que x augmente.

C'est ce que nous pouvons vérifier en montrant qu'en ce point $\left(\frac{d^2p}{dx^2}\right)_v$ est *positif*. Comme $\left(\frac{d^2p}{dx^2}\right)_v = 2\frac{MRT\left(\frac{db}{dx}\right)^2}{(v-b)^3} - \frac{\frac{d^2a}{dx^2}}{v^2}$, pour un point de $\left(\frac{dp}{dx}\right)_v = 0$, où $\frac{MRT\left(\frac{db}{dx}\right)}{(v-b)^2} = \frac{\frac{da}{dx}}{v^2}$, le signe de $\left(\frac{d^2p}{dx^2}\right)_v$ dépendra de

$$\frac{\frac{db}{dx}}{v-b} - \frac{1}{2}\frac{\frac{d^2a}{dx^2}}{\frac{da}{dx}}$$

ou de

$$\frac{\frac{da}{dx}}{\frac{d^2a}{dx^2}} - \frac{1}{2}\frac{v-b}{\frac{db}{dx}}$$

ou encore de

$$\left(\frac{B}{C} + x\right) - \frac{1}{2}\frac{v-b}{\frac{db}{dx}}.$$

Si l'on admet, comme on l'a trouvé ci-dessus, que $\frac{B}{C} = \frac{1}{8}\frac{(n+3)^2}{n^2-1}$ et $x = \frac{n+3}{4(n+1)}$, donc $\frac{B}{C} + x = \frac{1}{8}\frac{(n+3)(3n+1)}{n^2-1}$, tandis que $\frac{1}{2}\frac{v-b}{\frac{db}{dx}} = \frac{1}{8}\frac{n-1}{n+1}$, on reconnaît immédiatement que l'expression en question est certainement positive.

Nous pouvons maintenant nous faire une idée de la façon dont l'accroissement de la valeur de $\frac{a_2 - a_{12}}{a_{12} - a_1}$ influe sur l'intersection des deux surfaces $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ et $\frac{dp}{dx} = 0$. Si cette grandeur, que je représenterai k, est plus petite que $1 + 8\frac{n^2 - 1}{(n + 3)^2}$, toute intersection est impossible. Dans ces considérations nous laisserons n et C invariables, donc aussi la surface $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$. Si k s'accroît, la surface $\frac{dp}{dx} = 0$ se modifie et finit par couper la surface $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$. Aussi longtemps que $k < n$ l'intersection est une courbe fermée. En projection v-x aussi bien qu'en projection T-x et en projection v-T nous pouvons parler d'une branche inférieure et d'une branche supérieure. Mais ces branches ne s'étendent pas sur toute la largeur, de $x = 0$ à $x = 1$. A mesure que k se rapproche de n la largeur de la section augmente, mais la branche inférieure s'abaisse continuellement et la branche supérieure s'élève. En projection v-x cela signifie que la branche pour laquelle la valeur de v est la plus petite se rapproche de b, et que les volumes de la branche supérieure augmentent. En projection T-x cela signifie que pour la branche inférieure T tend vers 0, tandis que T augmente pour la branche supérieure, tout en restant toujours bien au-dessous de la valeur de T_g (voir t. XIII, p. 68). Et enfin, lorsque k est devenu égal à n, la courbe fermée de la section s'étend depuis $x = 0$ jusqu'à $x = 1$, mais la branche inférieure coïncide avec la ligne $v = b$ et la valeur de T qui correspond à cette branche est le zéro absolu. Pour la branche supérieure v et T sont toujours allés en augmentant. Et l'on peut se demander si dans ces conditions l'intersection toute entière est encore située sur ce que j'appellerai la face d'arrière de la surface $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$, c. à d. la face où les valeurs de v sont les plus petites. Nous reviendrons tantôt sur cette question. Mais dès maintenant nous pouvons voir ce qui résulte d'une augmentation de k au-dessus de n.

Le processus que nous avons décrit ci-dessus continue. La branche inférieure ne devient pas imaginaire, mais v prend des valeurs plus petites que b et T redevient positif. En pratique cela n'a aucune signification, et du moment que $k > n$ nous n'avons donc plus à nous occuper que

d'une seule branche de la courbe d'intersection. Cela résulte d'ailleurs immédiatement de l'équation du second degré en $v - b$ de la page 209, qui fournit alors un racine négative et une racine positive. Donc si $k > a$ nous pouvons dire que les deux surfaces s'entrecoupent suivant une courbe à une seule branche. Pour $x = 0$ et $x = 1$, v est toujours égal à b et $T = 0$, il résulte déjà de là qu'en un certain point de la section T passe par un maximum; pour cette valeur de T, les deux courbes qui se rapportent à une valeur déterminée de T, savoir $\left(\frac{d^2\psi}{dx^2}\right)_{vT} = 0$ et $\left(\frac{dp}{dx}\right)_{vT} = 0$, s'entretouchent. Nous avons également rencontré une pareille contingence dans le cas $k < a$, et nous avons conclu alors que le contact avait lieu comme le représente la fig. 21c (tome XIII, p. 232).

Mais il peut se présenter un autre contact encore, notamment tel que la courbe $\left(\frac{d^2\psi}{dx^2}\right)_{vT} = 0$ est partout située dans le domaine où $\left(\frac{dp}{dx}\right)_{vT}$ est positif, sauf au point de contact; ce que nous pouvons encore exprimer en disant qu'elle est située en dehors de $\left(\frac{dp}{dx}\right)_{vT} = 0$. Pour l'intersection des deux surfaces cela signifierait que la courbe commune qui s'élève à partir de $x = 0$ et de $x = 1$ et $T = 0$ contourne le sommet de $\left(\frac{d^2\psi}{dx^2}\right)_{vT} = 0$, ou bien qu'elle reste toute entière du côté des petits volumes, comme cela a été le cas jusqu'ici.

Dans sa transformation graduelle, résultant de l'accroissement de k au-dessus de a, la courbe commune doit donc avoir passé par le sommet de $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ pour une certaine valeur de k. Et c'est de la condition pour que cette circonstance se présente que nous allons nous occuper maintenant. A vrai dire j'ai déjà tâché de résoudre cette question à la p. 72 du tome XIII; et je renvoie à ce même endroit pour la signification de la formule suivante. La condition du passage de la courbe d'intersection par le sommet est exprimée par

$$\frac{d^2a}{dx^2}(1 - 2x_g) = \frac{da}{dx}\, 4 v_g{}^2.$$

Je rendrai la discussion de cette formule plus conforme à l'examen systématique du présent chapitre.

Si l'on remplace y^2_g par sa valeur $\frac{(1-2x_g)^2}{4x_g(1-x_g)}$ (tome XIII, p. 70), on peut donner à cette équation la forme :

$$\frac{B}{C} = \frac{x_g(3x_g-1)}{1-2x_g} - \frac{1}{n-1}.$$

Cette équation peut encore être déduite des considérations suivantes. Si l'on veut que le sommet de $\frac{d^2\psi}{dx^2}=0$ soit aussi un point de $\frac{dp}{dx}=0$, il faut qu'il soit satisfait aux équations suivantes: $\left(\frac{d^2\psi}{d^2x}\right)_{vT}=0$, $\left(\frac{d^3\psi}{dx^3}\right)_{vT}=0$, $\frac{d^3\psi}{dvdx^2}=0$ et $\frac{d^2\psi}{dxdv}=0$. On voit par là qu'alors on ne doit pas seulement avoir $\frac{dp}{dx}=0$, mais encore $\frac{d^2p}{dx^2}=0$. Cela signifie que le point de la courbe $\left(\frac{dp}{dx}\right)_{vT}=0$ où cette courbe présente son minimum de volume doit coïncider avec le sommet. On doit donc satisfaire à

$$\frac{MRT\frac{db}{dx}}{(v-b)^2} = \frac{\frac{da}{dx}}{v^2}$$

et à

$$2\frac{MRT\left(\frac{db}{dx}\right)^2}{(v-b)^3} = \frac{\frac{d^2a}{dx^2}}{v^2};$$

donc aussi à

$$\frac{v-b}{2\frac{db}{dx}} = \frac{\frac{da}{dx}}{\frac{d^2a}{dx^2}} = \frac{B}{C}+x.$$

Or, au sommet $\frac{d^2\psi}{dx^2}=0$ (tome XIII, p. 68)

$$\frac{v-b}{2\left(\frac{db}{dx}\right)} = \sqrt[3]{\frac{x_g^2(1-x_g)^2}{4(1-2x_g)}} \text{ et } \frac{1}{n-1} = \frac{x_g^2}{1-2x_g} - \sqrt[3]{\frac{x_g^2(1-x_g)^2}{4(1-2x_g)}}.$$

Donc

$$\frac{B}{C} + x_g = \frac{{x_g}^2}{1-2x_g} - \frac{1}{n-1}$$

ou

$$\frac{B}{C} = \frac{x_g\,(3x_g-1)}{1-2x_g} - \frac{1}{n-1}.$$

S'il était possible d'exprimer x_g comme fonction explicite de n, on reconnaîtrait directement que k doit être plus grand que n pour que $\frac{dp}{dx} = 0$ puisse passer par la sommet. Cela n'étant pas possible, nous devrons nous contenter de calculer, au moyen du tableau de la page 67 du tome XIII, la valeur de k pour diverses valeurs de n. Ainsi $\frac{1}{n-1} = 0{,}3704$ correspond à $x_g = 0{,}4$, et nous trouvons qu'alors $\frac{B}{C} = 0{,}4 - 0{,}3704 = 0{,}0296$. Comme $\frac{B}{C} = \frac{1}{k-1}$, nous trouvons $k = 1 + \frac{1}{0{,}0296}$, et en même temps $n = 1 + \frac{1}{0{,}3704}$. De la sorte nous obtenons:

x_g	n	k
0,4	$1 + \frac{1}{0{,}37}$	$1 + \frac{1}{0{,}03}$
0,45	$1 + \frac{2}{3}$	$1 + \frac{1}{0{,}075}$
0,46	$1 + \frac{1}{2{,}08}$	$1 + \frac{1}{0{,}105}$
0,47	$1 + \frac{1}{3{,}06}$	$1 + \frac{1}{0{,}15}$
0,48	$1 + \frac{1}{5{,}04}$	$1 + \frac{1}{0{,}24}$
0,49	$1 + \frac{1}{10{,}91}$	$1 + \frac{1}{0{,}6}$.

k est donc toujours plus grand que n, mais le rapport $\frac{n}{k}$ diminue avec n.

Que $\frac{B}{C} - \frac{1}{n-1}$ ou $\frac{1}{k-1} - \frac{1}{n-1}$ doit toujours être négatif dans

le cas où $\frac{dp}{dx} = 0$ passe par le sommet de $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$, nous nous en apercevons en exprimant la valeur de $\frac{B}{C} - \frac{1}{n-1}$ au moyen de x_g. Nous trouvons ainsi :

$$\frac{B}{C} - \frac{1}{n-1} = \frac{x_g(3x_g - 1)}{1-2x_g} - \frac{2}{n-1}$$

ou

$$\frac{B}{C} - \frac{1}{n-1} = \frac{x_g(1-x_g)}{1-2x_g}\left\{-1 + \sqrt[3]{\frac{2(1-2x_g)^2}{x_g(1-x_g)}}\right\}.$$

Le coefficient de $\frac{x_g(1-x_g)}{1-2x_g}$ s'annulle pour $x_g = \frac{1}{3}$ et $\frac{2}{3}$ et est négatif entre ces deux valeurs.

Pour toutes les valeurs de $T < T_g$ l'intersection des deux surfaces a la forme représentée fig. 21*a*. Pour $T = T_g$ la courbe $\left(\frac{d^2\psi}{dx^2}\right) = 0$ s'est concentrée en un seul point et en ce point la courbe $\left(\frac{dp}{dx}\right)_{vT} = 0$ présente précisément son minimum de volume.

Si nous donnons à k une valeur plus grande encore que celle que nous avons calculée ci-dessus, l'intersection des deux surfaces contourne le sommet et il est de nouveau question d'un maximum de température, qui évidemment est de nouveau au dessous de T_g. A cette température maxima il y a de nouveau contact entre les deux courbes, mais alors le contact est de telle nature que la courbe $\left(\frac{d^2\psi}{dx^2}\right)_{vT} = 0$ est située tout entière dans le domaine où $\left(\frac{dp}{dx}\right)_{vT}$ est positif, sauf au point de contact, où $\frac{dp}{dx} = 0$. Le point de contact est ainsi situé sur la branche de $\left(\frac{dp}{dx}\right)_{vT} = 0$ où $\frac{dv}{dx}$ est négatif.

Mais par là nous n'avons pas examiné tous les cas possibles d'intersection des deux surfaces. Il me reste encore à faire quelques remarques. Je ferai observer en premier lieu que si $\frac{da}{dx}$ est négatif il n'y a pas d'in-

tersection. Aux points où $\frac{da}{dx}$ est négatif, $B + Cx$ est négatif, ce qui pour C positif n'est possible que si B est négatif.

Dans l'équation du 2^d degré en $(v - b)$ le coefficient de $\frac{v-b}{\frac{db}{dx}}$ est devenu positif parce que $B + Cx$ est négatif, et le troisième terme est également positif, puisque le numérateur et le dénominateur de $\frac{B - \frac{C}{n-1}}{B + Cx}$ sont négatifs. Il n'y a donc pas de valeur positive de $v - b$ qui puisse satisfaire à cette équation.

En second lieu il faut remarquer que pour la valeur de x pour laquelle $\frac{da}{dx} = 0$ la valeur de $v - b$ est infiniment grande, et la valeur de T est égale à 0. La projection de l'intersection des deux surfaces sur le plan $v - x$ est ainsi une courbe qui commence à $x = 1$ et $v = b_2$ et qui présente une asymptote correspondant à la valeur de x pour laquelle $\frac{da}{dx} = 0$. La projection T-x de l'intersection est alors une courbe dont les valeurs de T en $x = 1$ et $x = -\frac{B}{C}$ sont nulles; entre ces deux valeurs T passe par un maximum. Il est clair que pour cette valeur de T, où les deux courbes $\left(\frac{d^2\psi}{dx^2}\right)_{vT} = 0$ et $\left(\frac{dp}{dx}\right)_{vT} = 0$ se touchent, le contact se fait comme dans le cas traité en dernier lieu, et que le sommet de $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ est situé dans le domaine où $\frac{dp}{dx}$ est positif.

En troisième lieu j'attirerai encore l'attention sur le cas particulier où $B = 0$, ou $a_{12} = a_1$ ou encore $k = \infty$. Alors la valeur de x pour laquelle $\frac{da}{dx} = 0$ est elle-même nulle. L'équation qui détermine $v - b$ pour l'intersection des deux surfaces prend la forme plus simple:

$$\frac{(v-b)^2}{\left(\frac{db}{dx}\right)^2} - (1-x)\frac{v-b}{\frac{db}{dx}} - \frac{1-x}{n-1} = 0$$

ou

$$\frac{v-b}{\frac{db}{dx}} = \frac{1-x}{2} + \sqrt{\frac{(1-x)^2}{4} + \frac{1-x}{n-1}}.$$

Cela représente une branche d'hyperbole passant par le point $x = 1$, $v = b_2$ et coupant l'axe des volumes en

$$v = b_1 + \left(\frac{b_2 - b_1}{2}\right)\left\{1 + \sqrt{\left(1 + \frac{4}{n-1}\right)}\right\}.$$

La grandeur $k = \frac{a_2 - a_{12}}{a_{12} - a_1}$, d'où dépend à un si haut degré l'intersection des deux surfaces considérées, est régie complètement, dans le cas où $a_1 = a_2$, par la valeur que l'on doit attribuer à a_{12}. Si a_{12} décroit depuis a_2 jusqu'à a_1, k augmente de 0 à ∞. Pour $a_{12} = \sqrt{a_1 a_2}$, k a la valeur $\sqrt{\frac{a_2}{a_1}}$, et dans un des cas intermédiaires $k = n$ on aurait $\frac{a_2}{n^2} = a_1$; la pression critique serait alors la même pour les deux composants. Mais aussi longtemps que la relation entre a_1, a_2 et a_{12} est inconnue, on ne peut pas considérer comme exacte une règle aussi simple.

Le calcul des températures auxquelles les deux courbes $\left(\frac{d^2\psi}{dx^2}\right)_{vT} = 0$ et $\left(\frac{dp}{dx}\right)_{vT} = 0$ se touchent est impraticable, à cause des formules très compliquées auxquelles conduit le problème. Il faudrait tirer le valeur de $v - b$ de l'équation du 2^d^ degré en $v - b$ (p. 209); cette valeur serait fonction de x; on substituerait ensuite la valeur de v, soit dans $\frac{dp}{dx} = 0$, soit dans $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$. On aurait ainsi une formule exprimant T en fonction de l'x des points d'intersection des deux courbes. Si l'on cherche alors la valeur maxima de T en différentiant par rapport à x l'équation $T = $ cte, on trouve une relation en x, d'où l'on devrait déduire l'x des points de contact; par substitution de cette valeur de x dans T on trouverait T_{max} ou T_{min}. Mais même dans le cas particulier $\frac{B}{C}\frac{1}{n-1}$, ou $k = n$, où $v - b = \frac{db}{dx}\frac{x(1-x)}{\frac{1}{n-1} + x}$, ce calcul conduit

à une formule où x entre jusqu'au troisième degré. Dans tous les autres cas l'équation est beaucoup plus compliquée. Pour calculer les valeurs de x, v et T relatives au maximum et au minimum de température on pourrait évidemment se servir des trois équations:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0, \qquad \frac{dp}{dx} = 0 \quad \text{et} \quad -\frac{d^3\psi}{dx^3}\frac{d^2p}{dx\,dv} = \left(\frac{d^2p}{dx^2}\right)^2,$$

dont la dernière exprime que les deux courbes s'entretouchent. Comme $\frac{d^2p}{dv\,dx}$ est certainement négatif en tous les points de la courbe $\frac{dp}{dx} = 0$, il faut certainement que $\frac{d^3\psi}{dx^3}$ soit positif pour qu'il y ait contact, une circonstance qui était déjà exprimée par les figures 24.

(*A suivre*).

LES SILICES DE TSCHERMAK

PAR

J. M. VAN BEMMELEN.

INTRODUCTION.

Il y a quelque temps (en 1905) TSCHERMAK a publié un travail sur la composition de la silice qui se sépare par l'action d'un acide sur les silicates naturels. Bien que cette silice se présente à l'état de gel, TSCHERMAK a cru pouvoir admettre en divers cas une combinaison chimique de SiO^2 avec H^2O (donc un *véritable hydrate*) [1]) et en a déduit des formules chimiques pour les silicates. De mon côté j'ai déjà publié en 1896 des recherches étendues sur la silice colloïdale, dans lesquelles je fus conduit à considérer cette silice non pas comme une combinaison chimique, mais comme une combinaison d'absorption, qu'il était impossible de représenter par une formule.

Depuis JORDIS a présenté ses objections contre la manière de voir de TSCHERMAK [2]). MÜGGE [3]) a exposé dernièrement que ces formules étaient encore fort incertaines, et plus encore les déductions relatives à la composition des silicates.

La question reste encore de savoir quelle est la quantité d'eau chimiquement combinée dans ces gels de silice et combien y est combinée d'autre façon [4]).

[1]) TSCHERMAK admet les proportions suivantes:

1 SiO^2	sur 2 H^2O et	sur 1 H^2O
2 SiO^2		sur 1 H^2O
3 SiO^2		sur 1 H^2O

et d'autres encore. D'après les silicates qui avaient servi à leur préparation, il donna à ces silices les noms d'acide grenatique, acide albitique etc.

[2]) *Zeitschr. f. angew. Chemie*, 19, 1697, 1905.

[3]) *Centralbl. f. Mineral. u. s. w.*, 1908, pp. 129 à 134.

[4]) Partout où il sera question, dans la suite, d'un travail sans plus ample indication, il s'agira de celui paru dans *Zeitschr. f. anorg. Chemie*, comprenant mes neuf mémoires sur l'absorption, de 1886 à 1906; surtout le 1er, le 3e et le 7e mém. (tomes XIII, XVIII et XXX).

1. Mode de combinaison de l'eau dans les gels.

Ainsi que je l'ai exposé antérieurement à diverses reprises, l'eau peut être:

a. incluse dans un tissu ;

b. absorbée dans des cavités capillaires ou pores;

c. en combinaison micellaire, c. à d. retenue à la façon des substances susceptibles d'imbibition (comme la gélatine, l'agar, le thalle des algues, l'argile ou la terre à porcelaine), si comme Nägeli nous donnons le nom de *micelles* aux particules qui y enferment l'eau d'une façon particulière (non encore définie) [1]). Le liquide y imbibe entièrement le tissu micellaire. Si le gonflement est réversible, le gel desséché et humecté de nouveau reprendra l'eau de la même façon et se gonflera.

d. chimiquement combinée, c. à d. qu'elle forme un hydrate dans un rapport stœchiométrique, et possédant les propriétés caractéristiques des combinaisons chimiques.

On ne doit pas perdre de vue dans tout ceci qu'il y a des gels formés par d'autres liquides que de l'eau, tels que l'alcool, l'éther, l'acide sulfurique, l'acide acétique, le benzène etc. Or, on peut se demander aussi s'il y a des substances hydratées capables de former des gels ; en d'autres termes: n'y a-t-il que des gels d'anhydrides, ou bien y en a-t-il aussi d'hydrates? C'est là une question difficile à trancher. J'ai cru devoir admettre que la magnésie colloïdale est un gel de l'hydrate $MgO.\ H^2O$, tandis que l'état colloïdal de la silice est un gel de $Si\,O^2$, donc de l'anhydride. Mais pour la plupart des gels que j'ai examinés, savoir ceux de $Sn\,O^2$, $Mn\,O^2$, $Al^2\,O^3$, $Fe^2\,O^3$, $Zr\,O^2$, $Vd^2\,O^5$ etc., la question est restée indécise de savoir combien d'eau doit être mise sur le compte du gel et combien sur le compte de l'hydrate.

Pour l'eau d'hydratation un critérium est évidemment fourni par l'allure de l'évaporation; il faut qu'à une température donnée la substance ait une certaine tension de vapeur et que cette tension reste con-

---

[1]) Je tiens pour recommandable de conserver ce nom bien connu, bien que l'on ne puisse pas dire ce que sont les micelles, ni quelle est la façon dont ils retiennent l'eau. Ce n'est qu'une expression abrégée signifiant: les particules encore inconnues qui sont constituées d'une façon particulière, que nous ignorons, et qui donnent aux substances la propriété de gonfler en absorbant (micellairement) de l'eau.

stante. En effet, si l'eau est chimiquement combinée, on peut s'attendre à ce que, pour une température donnée et une tension déterminée de la vapeur dans le milieu ambiant, l'évaporation se produise avec une vitesse constante [1]), puisque le lien qui unit l'eau à la substance a une grandeur indépendante de la quantité de substance qui a déjà perdu son eau. Si la tension constante de la vapeur dans le milieu ambiant devient plus forte, il faut qu'il s'évapore moins d'eau dans un même temps et que par conséquent la vitesse d'évaporation diminue. Par contre, si la tension est diminuée, il s'évapore plus d'eau et la vitesse augmente. Mais dans les deux cas la vitesse d'évaporation reste de nouveau constante. Si le processus est réversible, l'absorption d'eau se fera suivant la même loi.

Pour la même raison un second critérium pour une combinaison chimique (dans le cas où l'hydrate présente une tension de vapeur notable), c'est que pendant la déshydratation (à température constante) la tension de vapeur reste invariable et est donc indépendante de la quantité déjà décomposée, ou déjà formée par réhydratation.

Un troisième critérium consiste en ceci, que cette tension constante prend brusquement une valeur plus petite, lorsque l'hydrate passe à un hydrate inférieur. C'est ce qui a été démontré e.a. pour les hydrates d'oxydes et de sels dont on connaît plus d'un hydrate.

Si l'eau n'est pas combinée chimiquement, le lien qui unit l'eau à la substance n'a pas de valeur déterminée, mais dépend de la quantité d'eau combinée (absorbée) et de tous les changements que la structure peut subir. A température donnée, l'allure ou vitesse de l'évaporation ne sera pas constante, et inversement, lors de la réhydratation, l'absorption d'eau (le processus étant réversible) ne restera pas la même.

Le deuxième et le troisième critérium susmentionnés ne s'appliquent pas davantage. Lors de la déshydratation la tension de vapeur ne restera pas constante, mais variera d'une façon continue: on ne remarquera aucun saut brusque. Il se peut, il est vrai, qu'en certains points de la déshydratation la vitesse d'évaporation et la tension de vapeur subissent brusquement une variation plus grande, si la constitution du

---

[1]) J'entendrai par vitesse d'évaporation la quantité de liquide évaporé par unité de temps, rapportée à l'unité de poids du gel, en ne tenant pas compte de la surface d'évaporation.

gel vient à se modifier et que le gel change de caractère (modification). Le gel peut notamment changer de structure, ses éléments physiques peuvent prendre une autre forme, et il peut acquérir d'autres propriétés; alors la force avec laquelle l'eau est retenue se modifie.

Dans l'évaporation d'un gel l'eau incluse, celle retenue par capillarité et l'eau micellaire ne partiront donc pas avec une vitesse constante, et la tension de vapeur ne restera pas invariable; de même, lors de la réhydratation, l'allure de l'absorption ne sera pas uniforme. Il est certain que l'eau incluse n'est retenue que faiblement. L'eau d'imbitition capillaire l'est d'autant plus fortement que les cavités capillaires et pores sont plus étroits et que la couche absorbée est plus mince, c. à d. que les pores sont moins remplis. L'eau micellairement absorbée est retenue d'autant plus fortement que le gonflement est plus faible, car le lien devient plus fort à mesure que le gonflement s'amoindrit et inversement.

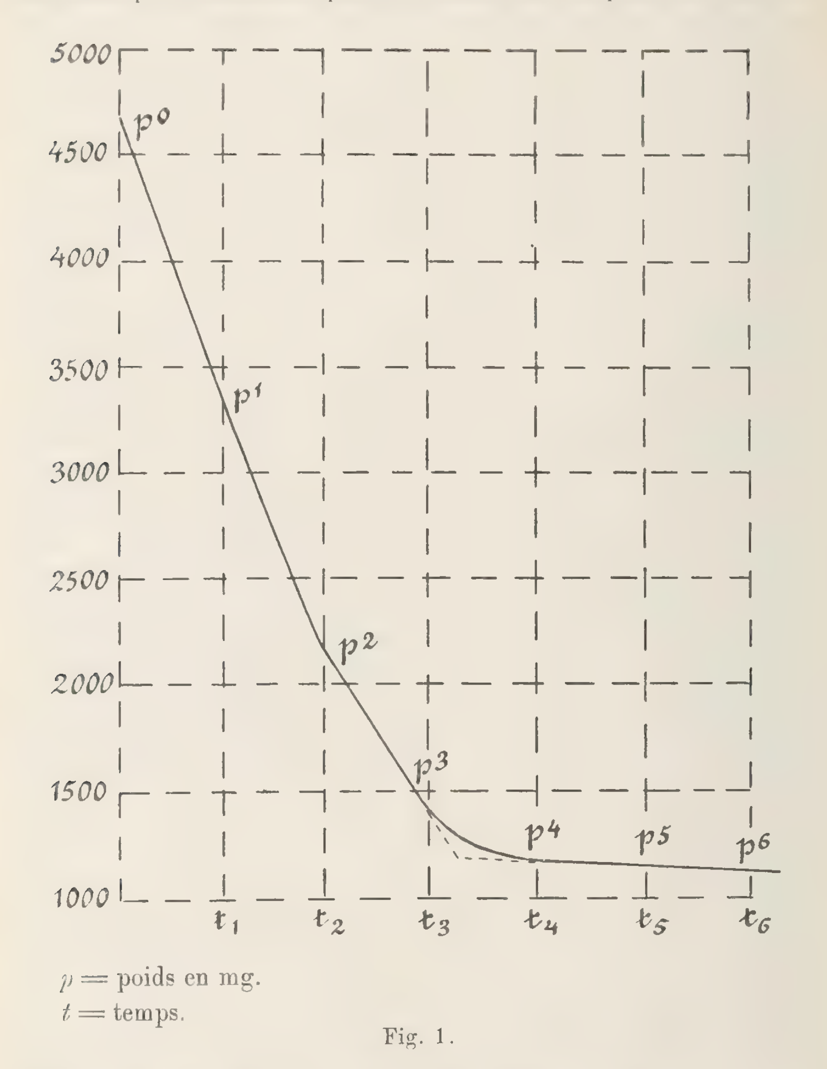
Mais bien que cette force de combinaison ne soit pas constante, elle peut néanmoins être très grande, et dépasser en plus d'un cas l'affinité chimique (exprimée en équivalents thermique ou autres de l'unité de travail). Ainsi les farines de froment et de pois, les thalles de Laminaria absorbent de l'eau en dégageant beaucoup de chaleur. Les algues dont le tissu est colloïdal, comme les Nostocacées et les Palmacées contiennent au moins 66 % d'eau. Le thalle de Laminaria, saturé d'eau, commence par perdre de l'eau sous basse pression, mais il faut que la pression s'élève pour qu'on puisse en exprimer davantage. Pour que la teneur en eau soit réduite à 17 % du poids de l'algue il faut que la pression soit de 16 atm., et il faut qu'elle soit de 200 atm. pour exprimer 90 % d'eau.

---

2. Les recherches de Tschermak.

Tschermak n'a pas déterminé la tension de vapeur de ses gels; il n'a fait qu' examiner quelle était, dans l'évaporation de l'eau du gel de silice (à la température et sous pression ordinaires), la perte de poids dans des temps égaux et en a déduit la vitesse d'évaporation. Il a construit ensuite des courbes où le temps était porté en abscisses et la teneur en eau en ordonnées. Il a trouvé ainsi que la vitesse d'évaporation commence par diminuer. Mügge trouva plus tard, comme moi, qu'aussi longtemps que le gel contient beaucoup d'eau celle-ci s'éva-

pore avec une vitesse presque constante, et que cette vitesse ne diminue sensiblement que lorsque le gel semble déjà sec. Tschermak reconnut en outre qu'à un certain point la diminution de poids devient très



p = poids en mg.
t = temps.

Fig. 1.

faible et qu' ensuite le poids reste sensiblement constant. En ce point la courbe change de direction pour devenir à peu p ès horizontale. En ce point il y a une brisure. Tschermak admet qu'avant la brisure le gel humide perd d'abord de l'eau librement incluse, puis de l'eau combinée

hygroscopiquement ou mécaniquement (comme il l'appelle). Ce n'est qu après la brisure qu'il s'évaporerait de l'eau chimiquement combinée. Il croit donc pouvoir considérer la silice, au moment de la brisure, comme une combinaison chimique à laquelle correspondrait une formule déterminée, bien que la vitesse d'évaporation ne soit constante que par approximation. La situation de la brisure serait donc d'une grande importance.

Selon Tschermak la brisure serait produite par l'intersection de deux courbes paraboliques : 1° une courbe de déshydratation et 2° une courbe de „transformation", comme il l'appelle (Umwandlungskurve), le long de laquelle la vitesse d'évaporation est approximativement constante. Pour déterminer exactement ce point d'intersection, il faut faire un grand nombre de pesées dans son voisinage immédiat, au-dessus et au-dessous. Mais cela présente cet inconvénient que le plus souvent, lorsque le point anguleux est déjà atteint, le gel contient encore de l'eau mécaniquement combinée (d'après Tschermak), et qu'il est bien difficile de maintenir l'exsiccation uniforme dans toutes les parties du gel, d'éviter des gerçures etc. A l'endroit de la brisure le tracé graphique accuse une courbure et non un point anguleux, dont l'observation aurait nécessité un nombre de pesées trop considérables. ce qui aurait présenté trop d'inconvénients. Aussi Tschermak ne tient-il pas compte de la courbure en ce point et se sert-il uniquement de deux droites dont les directions sont déduites des observations dans le voisinage de la brisure supposée (voir les lignes pointillées entre p_3 et p_4). C'est l'intersection de ces lignes droites qu'il prend comme point anguleux.

Suivant cette méthode Tschermak a trouvé que pour la silice, préparée au moyen de divers silicates, les points anguleux correspondent à des teneurs en eau comprises entre 38 et 10 %; il en a déduit des formules comprises entre $SiO^2 . 2H^2O$ et $3SiO^2 . H^2O$. Mais Mügge a prouvé en toute évidence que la situation de ce point est très incertaine et qu'il y a plusieurs formules qui conviennent.

Voici les points anguleux et les formules admis par Tschermak.

Minéraux	Teneur en eau au point anguleux.	Formule admise.	Teneur en eau suivant la formule.
Dioptase, Willémite, Monticellite Natrolite, Scolézite Silicate de zinc	38,08—36,25 %	$SiO^2.\ 2H^2O$	37,37 %
Gymnite	31,9 —30,5 %	$2SiO^2.\ 3H^2O$	30,94 %
Serpentine, Leucite, Liévrite Wollastonite, Pseudowollastonite Pektolite, Olivine, Anorthite	25,5 —22 %	$SiO^2.\ H^2O$	22,98 %
Heulandite	20,5 %	$6SiO^2.10H^2O$	19,71 %
Grenat, Prehnite, Epidote Zoïsite	16,4 —17,7 %	$3SiO^2.\ 2H^2O$	16,59 %
Labradorite	14,77—15,53 %	$5SiO^2.\ 3H^2O$	15,18 %
Datolite	13,1 —13,5 %	$2SiO^2.\ H^2O$	12,98 %
Albite	9,9 %	$3SiO^2.\ H^2O$	9,94 %

Il ressort suffisamment des considérations du chapitre premier que les gels préparés par Tschermak au moyen des silicates naturels ne présentent pas du tout les caractères d'une combinaison chimique. On ne peut pas le conclure du fait que la vitesse d'évaporation est brusquement diminuée et reste approximativement constante.

Les tensions de vapeur des gels de Tschermak sont restées inconnues; or la vitesse d'évaporation dépend de ces tensions. L'évaporation a eu lieu à l'air libre pendant plusieurs jours; dans l'intervalle l'état hygrométrique a pu varier, mais l'importance de ce fait est encore incertaine. Il est certain qu'il y au point anguleux une variation brusque de la vitesse d'évaporation, et cette variation brusque doit avoir existé aussi pour les tensions de vapeurs. Mais la façon dont la tension de vapeur du gel dépend de sa teneur en eau ne répond pas à l'existence d'une combinaison chimique au point anguleux. Il faut donc que ce point ait une autre signification.

Je crois devoir attribuer une autre signification à la méthode et aux conslusions de Tschermak. Les teneurs en eau et les formules ne sont pas définies, ainsi que Mügge l'a fait remarquer avec raison.

L'existence d'un phénomène sensible au point de transition aurait eu plus de valeur pour une détermination précise; d'autant plus que, comme nous allons le voir tantôt (pp. 241 à 243), divers facteurs influant sur la déshydratation peuvent modifier la situation de la brisure.

— ———

3. Recherches antérieures.

A. *Préparation et déshydratation de l'hydrogel du silicate de potassium.*

J'ai examiné durant les années 1888 à 1896 la silice séparée sous forme de gelée par l'action de l'acide chlorhydrique sur une solution de silicate de potassium. Là aussi j'ai trouvé une brisure dans la courbe de déshydratation, mais d'une autre façon, et je lui ai attribué une toute autre signification.

J'ai déshydraté les gels en plaçant des masses de quelques grammes en présence de solutions aqueuses d'acide sulfurique de concentrations croissantes, jusqu'à ce qu'elles s'étaient mises en équilibre avec la tension de vapeur de la solution acide, c. à d. jusqu'à ce que la perte de poids était au maximum de 1 mg par jour. L'expérience avait appris que dans la suite la perte de poids était très faible.

Les gels avaient des compositions différentes; je les ai toujours exprimées en molécules chimiques, et dans les cas où les quantités étaient mentionnées, en milligrammes. J'ajoute maintenant les chiffres des pourcentages.

J'ai préparé les gels en partant de solutions inégalement concentrées. La plus diluée contenait 1 mol. SiO^2 sur 333 mol H^2O, soit 60 mg. SiO^2 sur 6000 mg. H^2O. Elle contenait donc 1 % SiO^2; je l'ai indiquée par A_1.

D'autres gels furent préparés en partant de solutions contenant 3, 5, 7 % SiO^2; je les ai appelées A_3, A_5, A_7.

Additionnées d'acide chlorhydrique, puis d'un faible excès d'ammoniaque, ces solutions se coagulaient entièrement au bout d'un temps plus ou moins long (A_7 au bout d'un instant). Elles furent mélangées à beaucoup d'eau, puis divisées à l'aide d'une baguette. Après dépôt et enlèvement de l'eau je répétai souvent le mélange avec de l'eau. Lorsque le gel était suffisamment lavé, il fut mis sur un colateur pour égoutter. Au bout de quelques jours les flocons s'étaient pour ainsi dire fusionnés en une masse limpide et transparente. Le gel A_1 contenait alors 120 mol. H^2O ou 97,3 % H_2O.

Cette masse se compose d'un tissu micellaire, d'où la plus faible pression fait déjà couler de l'eau. A mesure que l'eau s'évapore, la masse devient de plus en plus consistante; en même temps elle se contracte sans se déchirer.

Pour une teneur en eau de:
40 à 30 mol. H^2O (92,4 %) elle se laisse déjà couper,
20 „ „ (85,7 %) elle est assez consistante,
12 „ „ (78,2 %) on peut déjà la pulvériser par frottement,
8 „ „ (70 %) elle est devenue élastique,
6 „ „ (64 %) elle paraît tout à fait sèche.

Pour exprimer de l'eau d'un gel contenant 50 mol. H^2O il faut déjà une forte pression.

Etalé entre des plaques de verre sur lesquelles reposait un poids donnant une surpression de ½ atm., le gel gardait une teneur d'environ 20 mol. H^2O. On a ainsi exprimé d'abord de l'eau incluse, puis de l'eau retenue par imbibition capillaire et de l'eau micellaire; mais il n'est pas possible d'établir la limite entre les deux. Lorsque la teneur est réduite à 6 H^2O (64 %) l'eau faiblement combinée a déjà disparu.

Dans la préparation de A_5, au moyen d'une solution de silicate à 5 % SiO^2 (ou 63 mol. d'eau sur 1 mol. SiO^2), j'obtins un gel pur de 50 mol. H^2O sur 1 mol. SiO^2 = 93,74 % H^2O. Dans la préparation de A_7, en partant d'une solution à 7 %, j'obtins un gel pur contenant 87,2 % H^2O (= 22,7 mol. H^2O sur 1 mol. SiO^2). Pour ce dernier les flocons ne se réunissaient plus en une masse limpide sur le colateur, mais restaient séparés en une masse granuleuse.

B. *La vitesse d'évaporation.*

Pour ce qui regarde la vitesse d'évaporation (à 15°), aussi longtemps que le gel paraissait encore humide, la diminution de vitesse d'évaporation était à peine sensible. Pour A_1 la teneur en eau est descendue ainsi de 50 à 25 mol. H^2O. Si l'on prend comme unité [1]) la diminution de poids rapportée à l'unité de poids de substance, subie par jour

[1]) L'unité de vitesse d'évaporation fut déduite, pour trois tensions de vapeur différentes (11,6, 10,6, 9 mm), des données du tableau suivant. Pendant toute la durée de l'évaporation la teneur restait supérieure à 25 mol.

Tension constante	Quantité de gel	Evaporation par jour	Nombre de jours	Evaporation par jour par gr. de gel.
11,6 mm.	2,5 gr.	76 mgr.	6	30 mgr.
10,6 „	3,8 „	248 „	5	65,3 „
9 „	10,7 „	1416 „	4	130 „

entre ces limites (50 à 25 mol.), on trouve que la vitesse d'évaporation diminuait régulièrement à mesure que la teneur s'abaissait au dessous de 25. Ainsi p. ex. pour une tension de vapeur constante de 9 mm. la vitesse d'évaporation tomba de 1 à $^1/_2$ en même temps que la teneur descendit de 25 mol. à 8 mol. H^2O; elle tomba à $^1/_4$ lorsque la teneur descendit à 4 mol. H^2O. A mesure que la tension constante, sous laquelle l'évaporation se produisait, devenait plus élevée (donc était plus rapprochée de la tension de saturation de l'eau), la diminution de vitesse s'accélérait davantage [1]).

Sous la tension moyenne de la vapeur d'eau de l'air du laboratoire la vitesse d'évaporation du gel nouvellement préparé était descendue au-dessous de $^1/_{100}$ (donc était devenue très faible comme pour les gels de Tschermak) quand la teneur en eau était réduite à $\pm$ 1,8 H^2O. Lorsque la structure du gel était modifiée, comme nous en verrons des cas tantôt, ce point était atteint plus tôt, entre 3 et 1,8 H^2O.

C. *Le point de transformation de la courbe de déshydration.*

La teneur $\pm$ 1,8 H^2O constitue donc, pour le gel A_1, un point où la vitesse d'évaporation est devenue un minimum. La détermination de la vitesse d'évaporation à l'air libre, à la température ordinaire, m'a donc conduit pour la silice du silicate de potassium à un résultat analogue à celui de Tschermak. Je représenterai ce point dans la suite par *P*.

J'ai déterminé à diverses reprises les courbes de déshydratation, de

Les nombres de la dernière colonne ont été pris comme unité de vitesse d'évaporation pour la tension correspondante, car pendant toute la durée de l'expérience les *différences* entre les pertes de poids par jour n'étaient que de quelques milligrammes. Les exsiccateurs avaient à peu près les mêmes dimensions.

[1]) Voir 1er mém., tabl. II, p. 323.

La diminution de la vitesse d'évaporation fut déterminée pour huit tensions de vapeur différentes (entre 12,6 et 0 mm.) et quinze teneurs en eau (entre 50 et 10 mol. H^2O). Quand la tension de vapeur constante était de 12,2 mm., donc plus basse de 5 mm. seulement que la tension de saturation, la vitesse était déjà tombée au-dessous de $^1/_{100}$ lorsque la teneur en eau du gel avait atteint 6 H^2O. Voici à quelles teneurs cette vitesse fut atteinte pour diverses tensions de vapeur:

Tension	12,2	10,6	10,5	10	9	8	6,5	0	mm.
Teneur......	6	4,5	4	3	2,5	2,2	1,5	0,3	mol. H^2O.

réhydratation et de redéshydratation à 15°, en portant la teneur (c) en abscisses et la tension de vapeur (p) en ordonnées; j'ai obtenu ainsi des branches paraboliques. La courbe de déshydratation se composait de trois portions, se raccordant en deux points anguleux. C'est ce qui est représenté schématiquement dans la fig. 2 ci-contre. Si l'on exprime p en mm. (donc aussi dp) et c en 0,1 mol. d'eau (donc aussi dc) on voit à l'allure de la courbe de déshydratation A_1 (représentée dans la figure par α, $\alpha\beta$, β), en allant de droite à gauche, que la ligne $A_1\alpha$ est d'abord sensiblement horizontale:

$$\frac{-dp}{-dc} = \frac{0 \text{ à } 0{,}1}{1} \text{ depuis } p > 12 \text{ mm. à } 11 \text{ mm. environ}$$
$$\text{et } c > 4\,H^2O \text{ à } 4\,H^2O.$$

Puis la courbure de la ligne augmente de plus en plus jusqu'à ce que le rapport devient:

$$\frac{-dp}{-dc} = \text{à peu près } \frac{1}{1} \text{ au point de transformation } P.$$

En ce point la courbe prend une toute autre direction. P est donc un *point de discontinuité.*

Puis le ligne $A_1\alpha\beta$ est presque horizontale de P à P_1, car le long de cette portion dp varie fort peu, et

$$\frac{-dp}{-dc} \text{ tend vers } \frac{0{,}1}{1} \text{ en } P_1.$$

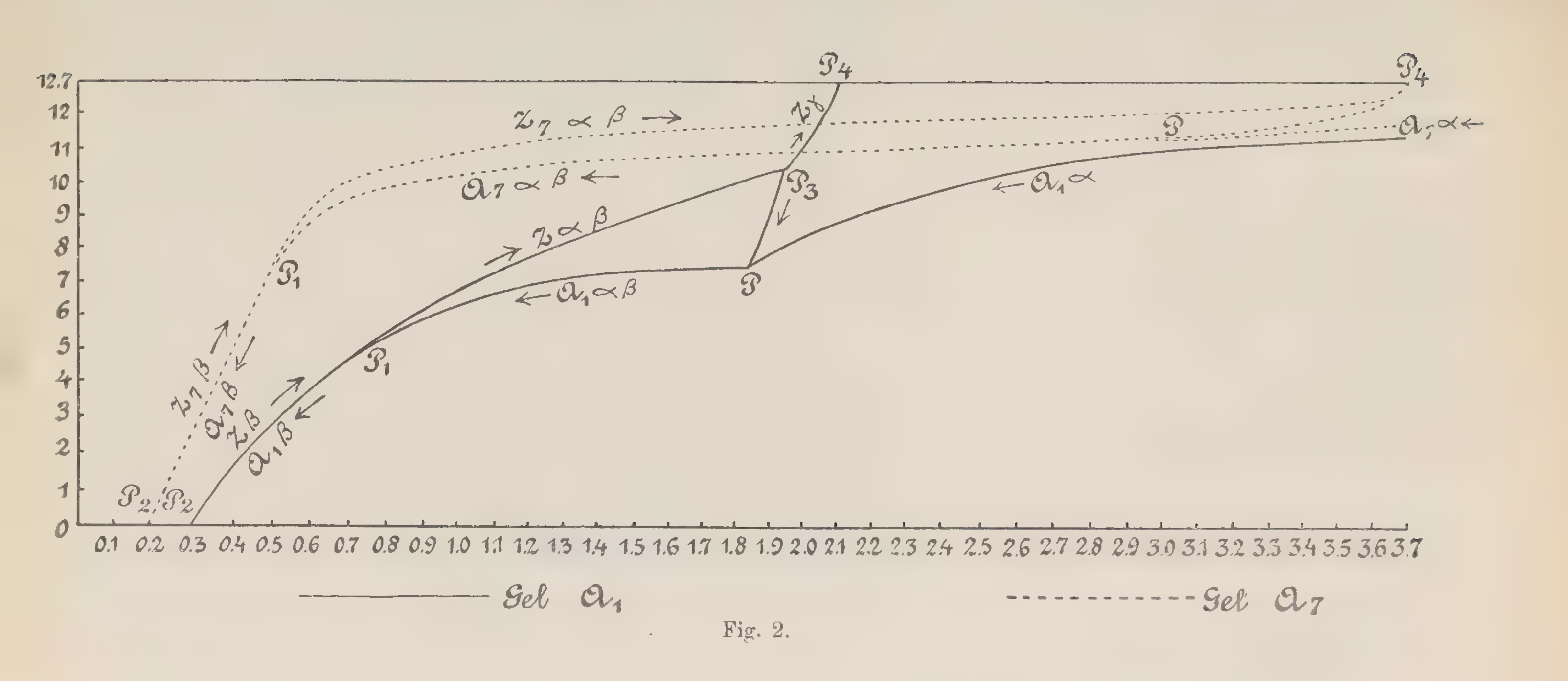
P_1 est probablement un nouveau point de discontinuité, mais ce n'est pas tout à fait certain.

Ensuite la ligne $A_1\beta$ se courbe de nouveau de plus en plus et aboutit en P_2, où la teneur n'est que de 0,3 H^2O pour une pression nulle (au-dessus d'acide sulfurique concentré). Près de P_2 on a de nouveau

$$\frac{-dp}{-dc} = \text{à peu près } \frac{1}{1}.$$

Ainsi que je viens de la dire, la vitesse d'évaporation est faible en P et peut être considérée comme constante.

Le point P est donc un point anguleux et correspond à celui de Tschermak. Je l'ai observé pour au moins cinq préparations du gel A_1,



12.7
12
11
10
9
8
7
6
5
4
3
2
1
0
0.1 0.2 0.3 0.4 0.5 0.6 0.7 0.8 0.9 1.0 1.1 1.2 1.3 1.4 1.5 1.6 1.7 1.8 1.9 2.0 2.1 2.2 2.3 2.4 2.5 2.6 2.7 2.8 2.9 3.0 3.1 3.2 3.3 3.4 3.5 3.6 3.7
Gel A1
Gel A7

Fig. 2.

entre 1,85 H^2O et 1,5 H^2O (c. à d. entre 35,7 % et 31 % d'eau; cela dépendait de petites différences dans l'histoire du gel A_1, lors de sa déshydratation.

D'accord avec TSCHERMAK, je trouve donc qu'en P la perte d'eau n'est pas nulle, mais faible et lente. Puis, en poursuivant la déshydratation, j'ai rencontré le point P_1 où la portion approximativement horizontale PP_1 passait dans une ligne à courbure croissante $P_1 P_2$. En P_1 il se produisait donc un nouveau changement rapide de direction, probablement une seconde brisure.

Outre la brisure de TSCHERMAK j'ai donc trouvé un second point remarquable. Mais j'ai trouvé que la signification de ces deux brisures est toute autre que celle donnée par TSCHERMAK.

D. *La situation et la signification du point de transformation pour le gel A_1.*

J'ai donné au point de discontinuite P le nom de point de transformation, parce qu'il s'y produit un changement complet du gel: *le volume du gel A_1 devient constant.* Il peut perdre de l'eau à 15° jusqu'à une teneur de 0,3 mol. H^2O, la tension s'abaissant jusqu'à 0, sans qu'il se produise une contraction. Mais le gel devient poreux; il se forme peu à peu des cavités microscopiques. En même temps le gel devient trouble; cela commence en un ou plusieurs points et s'étend graduellement sur toute la masse. Ce trouble augmente jusqu'à ce que le gel est devenu tout à fait opaque, d'un blanc laiteux. Puis il devient d'un blanc de porcelaine et le trouble disparaît petit à petit; finalement le gel est redevenu transparent et vitreux en P_1. Le phénomène optique peut s'expliquer par le fait qu'un nouveau sol se sépare des micelles du gel et remplit les cavités ainsi formées. Par suite de la différence de réfrangibilité entre le gel et ce sol le gel devient opaque. Mais à mesure que l'eau de ce sol s'evapore, entre P et P_1, l'effet de la différence de réfrangibilité diminue, et peu à peu le gel redevient transparent. La transformation peut se produire plus tôt ou plus tard. La teneur en eau au point de transformation peut varier, pour le gel A_1, de plusieurs molécules H^2O jusqu'à 1,3 H^2O et la tension de vapeur d'environ 11 à 4,5 mm Le phénomène du trouble et de l'éclaircissement du gel se présente le mieux lorsque le changement dans la déshydratation se produit tôt (p. ex. pour une teneur de 2,5 H^2O environ), dure longtemps et que par conséquent la portion PP_1 est

relativement longue, s'etend p. ex. jusqu'à une teneur de 0.9 H^2O. Alors le phénomène dure plus longtemps. A mesure que la transformation se produit plus tôt et que la droite PP_1 est plus longue, les micro-cavités ou pores sont plus grands, ainsi que j'ai pu m'en assurer exactement. L'existence de ces pores est manifestée par le fait qu'en P_1 ils sont remplis d'air, que le tissu absorbe à mesure que le liquide qui remplit les cavités s'évapore; cet air, on le voit s'échapper en bulles lorsqu'on plonge subitement dans l'eau le gel d'un point entre P et P_2.

D'ailleurs si l'on met le gel en présence de la solution d'acide sulfuriques dont la tension correspond au point P, les cavités du gel redevenu limpide se remplissent de nouveau de la même quantité d'eau qu'elles contenaient en P.

Le gel commence alors par devenir trouble, après quoi il redevient limpide et transparent. On peut répéter ces alternatives tant qu'on veut, sans que le volume de la masse change.

Le volume total de ces cavités ou pores est loin d'être faible. Je l'ai déduit d'une détermination précise de la quantité d'eau que le gel (du point P_1) absorbe dans de la vapeur d'eau saturante ou dans l'eau (les deux déterminations ont donné le même résultat). Pour un gel pur A_1 ce volume était d'environ 40 % du volume total. L'air était absorbé avec tant de force dans ces cavités que sa densité était $4^1/_4$ fois celle de l'air ordinaire. Le poids spécifique du gel était 1,18; ce qui est d'accord avec le volume des cavités, si l'on admet que le poids spécifique de la silice amorphe est 2.2 et que le volume des cavités est les 40 % du volume total.

Comment faut-il se représenter cette transformation en P?

Il me semble qu'elle consiste en une nouvelle coagulation du gel. Dans la première coagulation (la formation du gel) le sol devient gel, et il se forme un *tissu* des particules colloïdales du sol en pseudo-solution; ce tissu enferme *micellairement* tout le liquide. Dans la déshydratation le tissu se contracte de plus en plus à mesure que le liquide s'évapore, jusqu'à ce qu'il se produit en P une contraction plus forte du tissu, accompagnée *de la formation de cavités et d'une nouvelle quantité de sol, qui s'enferme dans les cavités du tissu modifié.* Après cette transformation, le sol des cavités s'évapore et est remplacé par de l'air, comme je l'ai dit tantôt. Il est bien remarquable que par cette deuxième coagulation le volume devient constant, pour le gel A_1 du moins. Pour un gel plus modifié que A_1, le nouvelle coagulation qui se produit dans

le cours de la déshydratation ne coïncide pas avec la formation de cavités; elle se présente plus tôt, ainsi que nous le verrons plus loin (p. 264, coroll. 11). Dans ce cas la formation des cavités commence plus tard. Pour le moment nous ne saurions expliquer cette nouvelle propriété du gel; le phénomène appartient à la mécanique des forces moléculaires, encore inconnue.

On conçoit que la transformation peut se faire attendre, et que de petites causes peuvent l'accélérer ou la retarder. Les modifications que le tissu peut subir par diverses influences pendant la déshydratation doivent influer sur le brusque changement qui se produit dans le tissu au point P. Ce point est instable, comme nous allons le voir[1]).

Je pense que ces observations ont suffisamment établi la signification du point de transformation.

4. Recherches nouvelles sur la déshydratation et la réhydratation du gel A_1.

J'ai soumis à un examen plus approfondi, pour le gel A_1, 1°. la situation du point de transformation P, 2°. l'étendue de la portion PP_1 de la courbe, 3° le point où, entre P et P_1, le trouble du gel atteint son maximum pour disparaître ensuite. 4°. la marche de la déshydratation entre P et P_2 et la genèse des micropores. Dans ce but j'ai préparé de nouveau le gel A_1 de la façon décrite antérieurement [2]). J'obtins ainsi une masse peu cohérente et très mobile. Au moyen d'une spatule j'en détachai avec précaution deux morceaux (I et II) en forme de cubes, que je déposai sur des plaques de verre et dont je déterminai chaque jour le poids.

I	II
pesait 9,8 g et contenait	pesait 17,18 g et contenait
4,8 mg. mol. ($SiO^2 . 124\ H^2O$)	7,8 mg. mol. ($SiO^2 . 124\ H^2O$)

Ces plaques furent d'abord exposées à l'air libre, dans un endroit où

[1]) La transformation présente donc le même caractère que la coagulation des colloïdes ou la gélification des sols. Ce retard, Duclaux l'appelle „la lenteur de son évolution, qui débute par un temps mort et qui dure d'autant plus que l'influence mise en jeu est plus faible."

[2]) Voir mon 3e mémoire de 1896 (*Zeitschr. f. anorg. Chem.*, Bd. XIII, p. 243).

elles étaient à l'abri de la poussière ; plus tard elles furent placées dans un espace où règnait une tension de vapeur de 9 mm. Les morceaux commencèrent par devenir plus limpides encore qu'ils ne l'étaient, ce qui prouve que la cohérence des grumeaux qui les constituaient devenait plus parfaite. Ils restaient néanmoins opalescents et se composaient donc encore de deux phases intimement mélangées.

L'allure de la déshydratation répondait exactement à la description que j'en ai donnée autrefois. Dans la première période, on pouvait voir encore pendant deux jours, sur les masses gelatineuses, un peu d'eau qui s'en était séparée. Cette eau s'est rapidement évaporée. Dans la période suivante les morceaux perdirent :

	I	II
pendant	13 jours	14 jours
une quantité diminuant régulièrement en 24 h	de 8 à 4 mol. H^2O par mol. SiO^2	de 6 à 3 mol. H^2O par mol. SiO^2.

Dans la troisième période l'évaporation *se ralentissait considérablement* et était

pendant	6 jours	6 jours
en 24 heures	de 4 à 0,25 mol. H^2O	3 à 0,3 mol. H^2O.

Dans la déshydratation subséquente, qui se produisit lentement sous une tension de 9 mm. et puis de 8 mm., je constatai que pour I la transformation ne s'était pas encore produite lorsque la teneur en eau était déjà descendue à 2,5 H^2O. Mais elle se produisit lorsque la tension fut réduite à 7 mm. et la teneur en eau à 2,05 H^2O. Le point de transformation P est donc situé entre des limites

2,5 et 2,05 pour la teneur en eau,
8 et 7 mm. pour la tension de vapeur.

Pour déterminer ce point avec plus de précision encore, je mis le gel II dans un exsiccateur, en présence d'acide sulfurique dilué mais de concentrations croissantes ; à chaque nouvelle opération la teneur en eau du gel fut déduite de sa perte de poids. Je pus constater ainsi en outre : 1°. qu'à chaque diminution de pression la teneur en eau avait baissé en

peu de jours jusqu'à n'être plus que de 1 mg en 24 heures, et elle restait ensuite très faible; 2°. que parfois dans la suite la perte d'eau quotidienne augmentait de nouveau; 3°. que ce caractère instable de la transformation se manifestait peu de temps avant ou après la transformation même. Ces observations prouvent que ces faibles pertes, qui existent encore lorsque l'évaporation est près de s'arrêter, doivent être attribuées à une légère modification du tissu du gel. Voilà pourquoi, dans les expériences suivantes, je passai à une tension plus faible, dès que la perte d'eau n'était plus que de 1 mg. environ en 24 h.

Dans la série d'expériences suivante, j'abaissai la tension en plaçant le gel II dans un exsiccateur, en présence d'acide sulfurique dilué de concentrations (poids spécifiques) de plus en plus fortes. Le tableau suivant fait connaître l'allure de la déshydratation.

Tableau 1.

Avant la transformation.

Tension de vapeur	Poids spéc. de l'acide dans l'exsiccateur	Teneur en eau du gel II
Au commencement:		
1. 8 mm	1,285	$SiO^2.2,39\ H^2O$
Après 3 jours l'arrêt était presque atteint		$SiO^2.2,26\ H^2O$
Après 3 nouvelles journées on observa une faible augmentation de la perte d'eau	—	$SiO^2.2,15\ H^2O$
Aprés 5 jours l'évaporation était de nouveau presque nulle	—	$SiO^2.2,09\ H^2O$
2. 7,75 mm	1,295	$SiO^2.2,04\ H^2O$
3. 7,5 mm	1,30	$SiO^2.2,02^5\ H^2O$
4. 7,25 mm	1,31	$SiO^2.1,99\ H^2O$
5. 6,9 mm. *La transformation s'est produite*	1,315	$SiO^2.1,94\ H^2O$

Tableau 2.

Après la transformation.

Tension de vapeur	Poids spécifique de l'acide sulfurique dans l'exsiccateur	Teneur en eau du gel
6,9 mm	—	
Après 8 jours la teneur en eau est descendue à	—	$SiO^2 . 1,8\ H^2O$
En 2 jours presque arrêt..............		
6. 6,77 mm	1,32	
Après 6 jours *maximum de trouble*....	—	$SiO^2 . 1,5\ H^2O$
Après 6 autres jours	—	$SiO^2 . 1,35\ H^2O$
Après 3 nouveaux jours il y a presque arrêt	—	
7. 6,45 mm	1,331	
Après 4 jours le trouble à fortement diminué	—	$SiO^2 . 1,16\ H^2O$
Après 2 autres jours l'arrêt est presque atteint............................	—	
8. 6,05 mm	1,339	
Après 3 jours *la masse est devenue limpide*	—	$SiO^2 . 1,0$ à peu près
9. 5,35 mm	1,367	
Après 4 jours	—	$SiO^2 . 0,70\ H^2O$
10. 0 mm	1,85	$SiO^2 . 0,24\ H^2O$

On voit donc que pour le gel A_1 frais le maximum de trouble est atteint en 14 jours sous une tension de 6,8 mm. environ, et qu'entretemps la teneur en eau n'a diminué que de 0,6 H^2O à peu près. Le trouble a disparu de nouveau, lorsque la tension est tombée à 6 mm. et la teneur à 1,0 H^2O environ, donc a diminué d'environ 1,0 H^2O.

Si la transformation retarde davantage et ne se présente que lorsque la tension de vapeur et la teneur en eau sont devenues plus basses, il faut aussi que le trouble disparaisse plus tôt et que la portion de courbe entre P et P_1 devienne plus courbée. Le gel doit alors s'éclaircir plus vite. C'est un fait que j'ai d'ailleurs constaté auparavant. J'ai même pu observer le cas d'un gel A_1, fraîchement préparé, qui dans une déshydratation rapide ne présenta pas de transformation, ainsi que l'exprime le tableau suivant.

Tableau 3.

Tension en mm.	Teneur en eau par mol. SiO^2	Durée	Aspect du gel
6	1,6 H^2O	2 jours	transparent
5	1,45 H^2O	2 "	"
4	1,2 H^2O	2 "	"

Il se peut évidemment que dans cette expérience un trouble se soit produit le soir ou la nuit, lorsque la tension était comprise entre 5 et 4 mm.; mais il faut alors que le trouble ait été de fort courte durée. Dans tous les cas le gel est redevenu homogène sans transformation, d'une façon continue ou presque. Cela ne peut s'être présenté que pour des gels frais, et qui furent rapidement déshydratés, de manière à subir le moins possible des modifications. Dans ces conditions le tissu micellaire est très fin, aussi bien lors de la première que lors de la seconde coagulation.

Quant à la formation des pores, j'ai observé de nouveau que dans le gel A_1 il n'y a pas de cavités qui ont pris naissance *avant* la transformation; on en observe par contre dès que la transformation s'est effectuée, mais elles commencent par être peu nombreuses. Le nombre de ces cavités croît notablement de P en P_2, dès que les microcanaux se sont formés.

Lorsque l'eau du gel s'est évaporée entre P et P_1 et que le nombre des pores s'est accru, les particules du gel dans la masse devenue homogène autour des pores doivent s'être fusionnées, de sorte qu'elles ont du garder une certaine mobilité. Celle-ci doit être d'autant plus grande que la portion de courbe PP_1 est plus courte ou que la transformation est restée davantage en arrière (voir à ce propos p. 267).

La réhydratation a lieu d'abord entre P et P_2, pendant que les cavités augmentent en nombre, qu'elles perdent leur eau (de sol) par évaporation et qu'elles absorbent en revanche de l'air. Lorsque le point P_2 est atteint, le gel est exposé à une tension de vapeur croissante et l'absorption croît dans le même rapport. Les cavités se remplissent de nouveau d'eau enlevée à l'atmosphère. Le gel parcourt les courbes $Z_1\,\beta\uparrow$, $Z_1\,\alpha\,\beta\uparrow$, $Z_1\,\gamma\uparrow$. Mis en présence d'eau pure, il reprend en P_4 le maximum d'eau d'imbibition. Ensuite, dans une nouvelle déshydratation le gel parcourt depuis P_4 les courbes $P_4\,P_3\downarrow$ et $P_3\,P_1\downarrow$, ainsi que je l'ai décrit dans mon premier mémoire de 1896.

On revient au point P. Or, il est bien remarquable que non seulement on revient en ce point P, mais que *ce point se présente de nouveau comme point de discontinuité*: la transformation se produit de nouveau et le gel devient de nouveau trouble. On peut faire parcourir au gel, à diverses reprises, tout le cycle des courbes de déshydratation, de réhydratation et de redéshydratation. On retrouve toujours les mêmes brisures.

Tout ceci prouve 1°. qu'après la transformation la structure physique du gel n'est pas modifiée par absorption ou perte d'eau (sauf l'hystérésis)[1], mais reste constante dans les premiers temps[2]; 2°. que cette structure physique régit complètement la teneur en eau et sa combinaison, sans qu'il soit question d'une combinaison chimique.

Nous verrons par les considérations suivantes, sur les modifications du gel, comment cette structure physique dépend de la préhistoire du gel.

La marche de la déshydratation répond à la description aux pages 224 et 225 et est analogue à la description donnée aux pages 252 et 255.

5. Les modifications.

Tous ces phénomènes sont modifiés, *au point de vue de la situation des brisures* P, P_1, P_3, *donc des courbes elles-mêmes*, par tout ce qui change la structure du gel et par conséquent son pouvoir d'absorption (la force du lien qui s'établit entre le colloïde et l'eau). Ces modifications changent donc les teneurs ainsi que les tensions de vapeur correspondantes de l'eau combinée (mais pas chimiquement).

L'étude de ces modifications apprit que les facteurs qui les produisent sont:

a. des différences dans le mode de préparation, notamment l'emploi de solutions de silicate plus ou moins concentrées.

b. des différences dans la vitesse de déshydratation.

c. „ „ l'âge du gel.

d. „ „ la température et le chauffage du gel.

[1]) Au sujet de cet hystérésis voir le 1er mémoire § 5 p. 267 à 274. A mesure que la tension de vapeur augmente au-delà de P_1, sur la courbe de réhydratation $Z\alpha\beta$ la teneur en eau reste en arrière, si l'on compare cette teneur avec celle qui correspond à la même tension sur la courbe, de déshydratation. En d'autres termes: pour la même valeur de la tension (p) les valeurs de la teneur (c) sont en retard. Elles décrivent une nouvelle courbe $P_1 P_3$. Cela prouve que le pouvoir absorbant du gel ne se rétablit que lentement, et qu'il faut pour cela des tensions de vapeur de plus en plus élevées. L'hystérésis produit le retard.

[2]) Car des opérations souvent répétées et l'âge modifient la structure (voir p. 243).

Voici comment on peut résumer brièvement les résultats de cet examen très étendu, dans lequel j'ai considéré aussi l'action simultanée des facteurs *a*, *b* et *c*.

a. Influence du degré de dilution.

A mesure que la solution servant à la préparation du gel est plus diluée la transformation se produit plus tôt sur la sourbe de déshydratation; elle vient d'autant plus tard que la solution est plus concentrée.

Le gel A_1, séparé de la plus faible de mes solutions et *fraîchement* déshydraté, d'une façon continue, sous une dizaine de tensions de vapeur décroissantes (chaque fois jusqu'à établissement de l'équilibre), donna p. ex. un point de transformation assez bas, où la teneur en eau était d'environ 1,8 mol. H^2O et la tension de vapeur correspondante 6 mm. à peu près. Le gel A_7, au contraire, donna un point de transformation élevé, correspondant à une teneur de 2,9 mol. H^2O et une pression de 10 mm.

A mesure que la transformation se produit plus tard, la ligne PP_1 devient plus courte et la tension de vapeur devient plus basse; le gel peut ainsi être amené à des teneurs plus faibles et des tensions de vapeur plus basses avant que la transformation se produise, c. à d. avant que la contraction cesse et que le volume devienne constant. Les cavités ou pores sont alors plus petits.

Au contraire, si la transformation commence plus tôt sur la courbe de déshydratation, PP_1 s'allonge, le volume devient plus tôt constant, les pores sont plus grands, l'eau est plus faiblement combinée, le pouvoir absorbant est moindre. Le cycle des courbes de déshydratation, réhydratation et redéshydratation est déplacé de plus en plus vers le haut et vers la gauche (voir fig. 2).

b. La vitesse de déshydratation avant le point P.

Si l'on commence à déshydrater lorsque le gel a encore une forte teneur en eau (p. ex. 50 mol. et plus sur 1 mol. SiO^2) et qu'on observe la déshydratation à douze degrés différents de la tension de vapeur (de 12,2 mm. à ± 5,5 mm.), je considère la déshydratation comme lente. Par contre, si l'on part d'une tension de vapeur très voisine de celle du point de transformation (observé), je la considère comme rapide.

Or, il se fait qu'à mesure que la déshydratation s'effectue plus rapi-

dement, la transformation se produit plus tard et le point de transformation est déplacé vers la gauche [1]).

c. Influence de l'âge du gel.

J'ai fait des expériences de déshydratation avec des gels préparés depuis 5 mois, 8 mois, 2 ½ ans et 3 ½ ans et avaient une teneur de 50 mol. H^2O et plus. A mesure que l'âge augmentait, la transformation se produisait plus tôt, la portion PP_1 s'allongeait, les cavités ou pores devenaient plus grands et le pouvoir d'absorption diminuait. [2]).

d. Influence combinée de a, b et c.

Si l'on déshydrate d'abord le gel sous une certaine tension de vapeur, puis qu'on l'abandonne pendant quelques mois (8, 9 à 14 mois) à cette pression, pour continuer ensuite la déshydratation de la façon ordinaire, on trouve que les influences des facteurs *a*, *b* et *c* s'ajoutent [3]).

La grandeur des cavités dans les gels modifiés.

Les modifications que la structure du gel subit sous l'action de tous ces facteurs influent aussi sur la grandeur des cavités ou pores qui se forment au point *P*. A mesure que le point *P* est atteint plus tôt (sous pression relativement forte) et à teneur plus forte les pores sont plus grands, mais l'air absorbé est moins condensé. Le pouvoir d'absorption du gel en *P* est donc d'autant plus faible, que les causes de la modification ont agi plus fortement [4]). C'est ce qui résulte du tableau suivant :

Situation du point de transformation *P*		Volume total des cavités dans 100 vol. de gel	Condensation de l'air dans les pores	Poids spécifique du gel
Teneur en eau	Pression			
1,5 mol. H^2O	4,9 mm.	40 %	4,2⁵ fois	1,18
2,0 „ „	7,9 „	51,5 „	2,6⁴ „	1,05
2,3 „ „	8,9 „	56,9 „	2,0 „	0,91

[1]) 1er mém., figg. 7 et 8, pp. 342 et 343.

[2]) 1er mém., figg. 10 et 11, pp. 345 et 346.

[3]) Voir 1er mém., figg. 12, 13 et 14, pp. 347 à 349.

[4]) 3e mém. Die Hohlräume die bei der Entwässerung des Hydrogels von SiO_2 entstehen. Bd. XVIII (1898), pp. 98 à 122.

Aperçu des déplacements du point de transformation par les modifications.

Le tableau suivant donne un aperçu de tous les changements que les modifications *a*, *b* et *c* ont produits dans la situation du point P et des points P_1, P_2 et P_4 [1]):

	Point P	Point P_1	Point P_3	Point P_4
Teneur en mol. H^2O sur 1 mol. SiO^2	de 1,3 à 3 au moins	de 0,6 à 1,0	de 1,45 à 3,6	de 1,6 à 3,7
Tension de vapeur en mm.	de 4,5 à 11	de 3 à 8	de 6 à 11,5	12,67 saturation

Ainsi donc la variation de la teneur au point P peut atteindre plus de 1,7 mol. H^2O et la variation de la tension 6,5 mm.

Le nombre des déterminations qui ont servi à ce tableau est de quarante trois. Aucune n'est en contradiction avec les considérations de tantôt relatives aux diverses influences des modifications.

La situation du point P est donc fort variable; et cependant elle est décisive pour l'allure des courbes de déshydratation, de réhydratation et de redéshydratation de la figure toute entière:

$$P - P_1 - P_2 - P_1 - P_3 - P_4 - P_3 - P).$$

Influence du chauffage [2]).

Lorsqu'on dessèche le gel, qu'on le chauffe et qu'on le soumet à une calcination de courte durée ou prolongée, toute la figure du cycle de courbes est déplacé vers la gauche et rétréci [3]). La fig. 3 représente le cycle après une courte calcination et après une longue calcination. Les deux cycles viennent à gauche de celui de la fig. 2, qui représente le cycle de A_1. Après chauffage, les teneurs pendant la déshydratation du gel réhydraté à saturation sont d'autant plus basses que le chauffage a été poussé plus loin et a duré plus longtemps; il en est de même de la tension de vapeur; le pouvoir d'absorption devient de plus en plus petit

[1]) Voir un tableau plus détaillé dans le 1er mém., tab. VII, p. 327.

[2]) Voir le 7e mém., 1902, Bd. XXX, pp. 265 à 279. Die Einwirkung von höheren Temperaturen auf das Gewebe des Hydrogels der Kieselsäure.

[3]) Voir les figg. 15*a* à 15*e* du 1er mém., pp. 350 à 353.

et les pores de plus en plus étroits. Le point P se présente de plus en plus tard. En répétant des calcinations à température élevée je suis parvenu à faire disparaître les cavités complètement, de sorte que le gel n'absorbait plus d'eau lorsqu'on le plongeait dans l'eau et qu'il ne s'en échappait plus de bulles d'air.

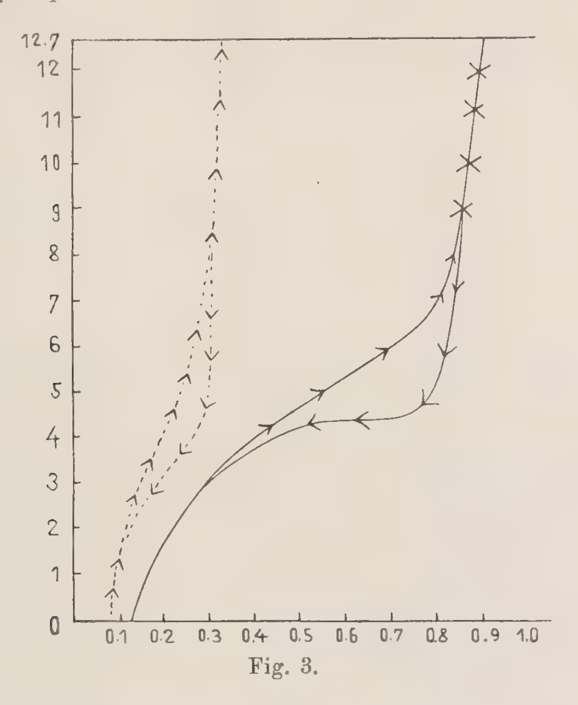


Fig. 3.

Le tableau suivant en donne un aperçu:

	Avant le chauffage du gel A	Après calcination de quelques minutes	Après calcination de 3 heures	Après calcination de 12 heures	Après nouvelle calcination de 3 heures dans un four de Hempel
Volume des cavités dans 100 vol. de gel	40	24	23	17,7	0 %
P. spéc. du gel	1,2	1,6	1,66	1,74	2,2

Après des calcinations répétées et une dernière calcination plus forte, les cavités ont disparu et le poids spécifique, qui était primitivement de 1,2 s'est élevé jusqu'à 2,2, le poids spécifique normal de la silice amorphe ou opale (anhydride silicique).

Je n'ai pas fait d'expériences de réhydratation et de déshydratation avec des gels qui avaient été chauffés plus ou moins longtemps vers 70°. Il est probable que cela aurait abaissé le point P jusqu'au dessous de la teneur 1 H^2O (23 %).

6. La déshydratation et la réhydratation du gel préparé au moyen de la combinaison chimique $Si\ Cl^4$.

Jusqu'ici mes recherches n'avaient porté que sur l'hydrogel de $Si\ O^2$, préparé au moyen d'une solution plus ou moins colloïdale de silicate de potassium du commerce; j'ai pensé qu'il était désirable d'examiner aussi l'hydrogel dérivé d'une combinaison chimique, telle que $Si\ Cl^4$. Comme j'ai obtenu ainsi un hydrogel fort différent du gel A_1, et qui indiquait une forte modification, il m'a paru intéressant de rechercher s'il se rapprocherait des gels modifiés, dont j'ai parlé plus haut. Pour cette recherche je disposais encore d'un gel A_5, preparé en 1891, et conservé depuis 17 ans.

Je distinguerai l'hydrogel dérivé de $Si\ Cl^4$ par la lettre B. Je l'ai obtenu de trois façons, par l'action de l'eau sur $Si\ Cl^4$.

a) En laissant tomber goutte à goutte quelques grammes (5 g) de $Si\ Cl^4$ dans de l'eau (50 cm^3). Il se séparait ainsi immédiatement une gelée de silice, en flocons épais et denses. Ils furent lavés à grande eau par décantation.

b) En laissant tomber lentement, goutte à goutte, $Si\ Cl^4$ dans de l'eau maintenue froide, par petites portions, attendant chaque fois que le liquide fût suffisamment refroidi. Il se sépare immédiatement une certaine quantité d'hydrogel. Le reste du liquide fut directement décanté et mis de côté. Au bout d'un petit nombre d'heures ce reste s'était coagulé spontanément en formant une gelée peu consistante.

c) On voit donc que dans *b* une notable quantité de silice était encore restée en solution colloïdale, comme sol, après la précipitation momentanée; au bout de quelque temps il s'était formé un gel *c*. Ce gel *c* fut écrasé au moyen d'une baguette et agité avec de l'eau; beaucoup de sol

fut éliminé de cette façon; après le dépôt du gel et la décantation du liquide je lavai chaque fois avec beaucoup d'eau.

Le lavage des trois gels *a*, *b* et *c* fut poursuivi jusqu'à ce que la réaction acide eût disparu.

Les flocons du gel *c* furent rassemblés sur un filtre et mis de côté pour égoutter. Tout comme dans le cas du gel A_1, préparé au moyen de silicate de potassium, il s'était formé au bout de quelques jours une masse cohérente d'une gelée tremblante. J'en détachai avec précaution des morceaux cubiques au moyen d'une spatule.

Lorque ces gels furent soumis à l'examen ils contenaient encore environ:

a) 40 à 30 % d'eau,

b) 55 à 60 % „ ,

c) 60 à 55 % „ .

La transformation.

Ce phénomène se produisit beaucoup plus tôt pour le gel *c* que pour le gel A_1. Il dépendait considérablement de la tension de vapeur sous laquelle la déshydratation se produisait. De même le point où l'évaporation et la déshydratation était devenues très faibles et réduites à un minimum, de manière à se rapprocher d'un point anguleux à la façon de Tschermak.

L'évaporation de *c* fut poursuivie jusqu'à ce qu'il se montra, sous une tension de 10,5 ou 9 mm., un point blanc à la surface; cela se présenta:

pour *a*, lorsque le gel contenait encore 30 à 25 mol. H^2O (= 88 %) sur 1 mol. SiO^2;

pour *b* de même (sous une tension de vapeur de 9 mm);

pour *c* lorsque le gel contenait encore environ 10 mol. H^2O (= 75 %) sous une tension de 9 mm.

Ces quantités de 30 à 25 mol. et de 10 mol. H^2O n'expriment pas la teneur en eau de chaque morceau, mais la teneur moyenne des morceaux.

A mesure que l'évaporation continuait, l'exsiccation se produisait irrégulièrement, du moins pour *a* et *b*, de sorte que la déshydratation de petits fragments de gel étaient loin d'être avancée au même point. Le flocons de *a* et *b* ne s'étaient notamment pas agglutinés après la préparation, ce qui était bien le cas pour *c*. En outre, les fragments de *a* et *b* étaient d'inégales grosseurs, alors que *c* était primitivement d'une seule pièce. Voilà comment il se fait que l'évaporation de *c* était d'abord

beaucoup plus régulière et que la transformation se produisait beaucoup plus tard. Il est vrai que les particules du gel *c* perdaient d'abord de l'eau à la surface, mais elles absorbaient beaucoup mieux que *a* et *b* de l'eau des couches plus profondes. Il se peut enfin que la constitution physique du tissu de *c* ait été un peu différente de celle de *a* et *b*, et que cette différence aît eu une influence sur la force avec laquelle l'eau était combinée dans le gel et par conséquent aussi sur l'instabilité du phénomène de la transformation.

Une grande différence entre les gels A_1 et B, c'est que pour B la transformation se produit sous une bien plus forte tension de vapeur que pour A_1, et que par conséquent la teneur en eau du gel est bien plus élevée. Depuis la première apparition du trouble jusqu'à son extension maxima sur tout le gel, la teneur en eau s'était abaissée pour A_1 d'environ 2,0 mol. H^2O à 1,5 mol. H^2O; mais elle s'était abaissée maintenant

pour *Ba* de ± 30 à ± 11 H^2O,
pour *Bb* de même,
pour *Bc* de ± 11 à ± 1,5 H^2O.

On ne doit pas perdre de vue que pour *c* cette teneur en eau est celle de toutes les parties du gel, tandis que pour *a* et *b* cette teneur était variable d'une partie à une autre.

Achèvement de la transformation.

Le temps nécessaire pour que la transformation fût achevée n'était pas bien différent pour A_1 et pour B, car pour A_1 cette durée était de quelques jours et pour B j'ai observé 4 à 5 jours. Dès que le maximum de trouble est obtenu, l'eau s'évapore avec une vitesse qui va en décroissant plus rapidement encore.

L'arrêt de l'évaporation.

Lorsque la contraction cesse, la perte de poids par évaporation devient si minime que pour les matériaux *a*, *b* et *c* elle n'était plus que de 1 mg environ en 24 heures. Le point où l'évaporation a presque cessé est donc voisin d'un point anguleux de Tschermak. Le tableau suivant montre combien ce point dépend de la tension de vapeur; *p* représente le point de la courbe de déshydratation où la perte d'eau diminuait considérablement et *q* le point où l'évaporation avait presque complètement cessé.

Tableau 4.

Gels *B.* préparés suivant *a*, *b*, *c*	Tension 10,5 mm	Tension 9 mm	Tension 8 mm
	Teneur $p-q$	Teneur $p-q$	Teneur q
a (3 échantillons)	3,6—3,3 mol. H^2O	2,5 mol. H^2O	1,5 mol. H^2O
b (3 échantillons)		2,6—2,4 mol. H^2O	2,0 mol. H^2O
c (3 échantillons)		2,6—2,4 mol. H^2O	$2{,}1^5$ mol. H^2O

Les points p correspondent le mieux aux brisures de Tschermak. Cet auteur a trouvé pour le gel provenant de $SiCl^4$ une brisure comprise entre 36,56 et 37,25 % H^2O, ce qui revient à 1,92 et 1,98 mol. H^2O par mol. SiO^2. Les nombres p du précédent tableau fournissent des valeurs comprises entre 3,6 et 2,6 mol. H^2O, donc bien plus élevées que 2 H^2O Les nombres q présentaient entre eux des différences plus grandes encore; ils variaient de 3,3 à 1,5 mol. H^2O, suivant le mode de préparation et la tension de vapeur.

Tschermak déshydratait ses gels à l'air, dont la vapeur d'eau peut avoir une tension variant en quelques jours entre 6,5 et 10 mm.

La contraction de volume du gel pendant l'évaporation.

Tandis que pour A_1 la contraction de volume du gel cesse dès que la transformation s'est opérée, pour B l'évaporation et la contraction se poursuivent encore pendant quelque temps. Puis l'évaporation cesse également ou s'approche du moins d'un point d'arrêt.

L'arrêt dans l'évaporation.

Lorsque la perte d'eau s'est abaissée jusqu'à 1 mg environ en 24 heures, je la considère comme achevée. Le point (q) où cela se produit dépend à un haut degré de la tension de vapeur.

Le trouble rémanent.

Dans la déshydratation subséquente à la transformation, le gel B ne s'éclaircissait plus de nouveau; il ne possèdait donc qu'une faible mobilité. Cela est vrai non seulement pour a et b, mais encore pour c, bien

que la poudre de *c* fût, après dessiccation, un peu plus grossière que *a* et *b* (pour l'explication de ce fait voir p. 265).

Les micropores et les microcanaux.

Bien que ces cavités soient trop petites pour être observées au microscope, on les constate après la transformation en imbibant le gel d'eau. L'eau qui y pénètre dissout alors en premier lieu l'air fortement condensé dans les petites cavités. Cet air se dilate bientôt, de sorte que l'on voit se former de petites bulles d'air; pour *c* elles étaient d'abord très petites et peu nombreuses. A mesure que la déshydratation est plus avancée, et que par conséquent les microcavités se sont multipliées et contiennent plus d'air, l'eau qui y pénètre chasse plus d'air et les bulles d'air grossissent et s'échappent. Lorsque la teneur en eau du gel s'abaisse graduellement jusqu'au dessous de 2 H^2O, le dégagement de bulles d'air devient de plus en plus violent [1]. Lorsque la tension de vapeur et la teneur en eau sont tombées respectivement à 3 mm. et 1 mol. H^2O, on voit de tous côtés se développer des bulles d'air, qui atteignent de grandes dimensions; c'est ce que montre le tableau suivant:

Tableau 5.

Préparation du gel	Tension de vapeur en mm	Teneur en eau en mol H^2O	Dégagement de bulles
a	9	4,3	Quelques petites bulles d'air.
a	9	2,7	Quelques petites bulles d'air, dont un petit nombre s'échappent.
c	9	2,6	Quelques petites bulles d'air, dont aucune ne s'échappe.
a	9	2,3	Quelques petites bulles d'air, dont aucune ne s'échappe.
c	9	2,2	
c	6	1,9	Qu.lques petites bulles d'air, qui vont en grossissant.
c	4	1,56	Beaucoup de petites bulles d'air, qui croissent et s'échappent.
c	1,8	1,05	Beaucoup d'air formant de grosses bulles.
a, b, c	0	0,35	Violent échappement de tous côtés de bulles d'air qui prennent de grandes dimensions et deviennent libres.

[1]) Voir mon 3e mém. (*Z. anorg. Chem.*, 18, 1898, pp. 110 et 111, *c* à *d*); voir aussi pour les parcelles minces (108 sous VI, p. 109).

Les bulles ont souvent une forme sinueuse, rappelant les canaux d'où elles sont sorties [1]). On peut leur appliquer exactement la description que j'ai donnée antérieurement du phénomène.

L'allure de la courbe de déshydratation.

Pour le gel *B* cette courbe ne présente pas de discontinuité sous forme de point anguleux, ni pour l'échantillon *a*, ni pour les échantillons *b* ou *c*, lorsque la déshydratation se fait sous 10,5 mm., donc sous une haute tension de vapeur. La tension pendant la déshydratation peut même différer de moins de 2 mm. de la tension de saturation à 15°, pourvu que l'on y mette le temps pour obtenir l'équilibre. Le commencement du trouble n'est pas accompagné d'une plus forte courbure de la courbe. Même une forte diminution de la perte d'eau ou la cessation de l'évaporation ne produisent aucune discontinuité dans la courbe. Toutes les transformations sont continues.

Sous une tension de 10,5 mm. la courbe commence par être presque horizontale et ce n'est qu'à une teneur en eau d'environ 3 H^2O et une tension de vapeur de 9 mm. qu'elle commence à s'incurver nettement. Elle aboutit à une tension de 0 mm. pour une teneur en eau d'environ 0,3 H^2O, ainsi que l'indique le tableau suivant:

Tableau 6.

Tension en mm	Déshydratation. Le gel ne redevient plus limpide			Réhydratation
	a	*b*	*c*	*c*
	Teneur en eau en mol. H^2O			Teneur en eau en mol. H^2O
12,7 (sat.)	—	—	—	2,5
9	—	2,2	—	2,0
8	1,1	2,0	2,2	1,8
6	—	1,8	1,9	—
5	1,1	1,4	1,6	1,5
4	—	1,0	$1,4^5$	—
3	—	$0,7^5$	0,9	1,0
1,8	0,6	0,6	—	—
0	0,3	0,3	$0,3^5$	$0,3^5$

[1]) Voir la note au bas de la page précédente.

Préparé par la méthode *a* le gel perd son eau un peu plus rapidement que lorsqu'il est préparé par les méthodes *b* et *c*.

Allure de la déshydratation.

Cette allure était conforme à la description que nous en avons donnée plus haut à propos du gel A_1 (p. 229). Aussi longtemps qu'il y a encore de l'eau en liberté à la surface du gel (sortie de la gelée tremblante), cette eau s'évapore relativement vite. Puis l'eau du gel s'évapore plus lentement, avec une vitesse qui *diminue* régulièrement à mesure que la force avec laquelle le gel la retient augmente. Ensuite la vitesse d'évaporation de l'eau du gel diminue beaucoup plus fort, jusqu'à devenir nulle ou se rapprocher du moins d'un arrêt dans l'évaporation [1]. L'allure de la déshydratation s'accorde donc avec celle du gel A_1 et aussi du gel A_5 (conservé pendant 17 ans) et qui sera décrit plus loin; c'est donc là l'allure générale de la déshydratation pour tous les gels que j'ai étudiés. Cette allure confirme mes idées au sujet de la façon dont l'eau y est combinée, notamment physiquement et non pas chimiquement.

---

[1]) Les gels furent pesés chaque jour. Je ne communiquerai ici les pertes d'eau que pour un des 12 échantillons (5 de *a*, 4 de *b* et 3 de *c*), afin de donner au moins un exemple.

Pour cet échantillon la masse de SiO^2 était de $4^1/_2$ mg. mol. et la quantité d'eau 55 mg. mol. H^2O par mol. SiO^2.

Dans la première période il s'évaporait en 24 heures, pendant deux jours, une quantité de { 700 mg, 550 „

Dans la seconde période, longue de 8 jours, il s'évaporait en 24 heures, avec une vitesse *régulièrement* décroissante, une quantité de { 440 mg, 420 „, 400 „, 380 „, 360 „, 340 „, 310 „, 280 „

Dans la troisième période, qui dura 5 jours, il s'évapora en 24 heures, avec une vitesse *qui décroissait beaucoup plus vite*, { 396 mg (en 2 jours), 115 „, 40 „, 10 „

Dans la quatrième période, lorsque la teneur en eau s'était abaissée jusqu'à 2,5 mol. H^2O il s'évapora encore, en 24 heures, pendant les quatre jours suivants, { 5 mg, 4 „, 5 „, 1,5 „

La réversibilité de la courbe de déshydratation.

Pour B cette réversibilité n'est pas semblable à tous les points de vue à ce qu'elle est pour A_1, car B reste trouble et ne s'éclaircit que lorsqu'on le trempe dans l'eau. Cependant le pouvoir d'absorption a gardé toute sa force, ainsi que le prouvent les nombres relatifs à la réhydratation au tableau 6, 5e colonne.

L'allure de la réhydratation est régulière; les pores et canaux se remplissent graduellement d'eau, à mesure que la tension de vapeur augmente, par absorption de la vapeur d'eau de l'air. Tout comme les micropores augmentent et se remplissent d'air lorsque la tension de vapeur s'abaisse, ils se remplissent d'eau lorsque la tension de vapeur s'élève. La grandeur du pouvoir d'absorption fait que les particules pulvérulentes de Be se remplissent aussi vite d'air parce que l'air y est moins enfermé que dans le gel A_1, qui, complètement déshydraté au-dessus d'acide sulfurique concentré, devient dur comme du verre.

Lorsque le gel B était transporté de l'exsiccateur à l'air, on observait au microscope qu'après avoir été mis dans l'eau le dégagement de bulles d'air était

après 5	minutes:	fort diminué
„ 10	„	faible
„ 15	„	très faible, même quand le gel était mis dans de l'eau chaude
„ 20	„	pratiquement nul: on observait encore quelques rares bulles.

---

7. Les courbes de déshydratation et de réhydratation d'un vieux gel A_5 (gel C).

Il s'agissait maintenant de savoir si les modifications [1]) du gel, dont il a été question aux pages 241 à 243 sont capables de produire un état du gel, comparable jusqu'à un certain point avec celui du gel B, préparé au moyen de $SiCl^4$. Pour faire cette recherche, je disposais d'un gel A_5, dont j'ai déjà parlé plus haut; il était conservé depuis 17 ans

[1]) Qui dépendent de la concentration de la solution ayant servi à la préparation, de la vitesse de déshydratation et surtout de l'âge du gel.

dans une boîte en verre et était resté parfaitement transparent et opalescent. Je représenterai ce gel par la lettre *C*.

La déshydratation s'effectua sous haute tension, 10,5 et 10 mm., soit 0,2 et 0,7 mm. seulement en dessous de la tension de saturation de la vapeur d'eau à 15°.

Malgré ces hautes tensions de vapeur le trouble se manifesta, par la formation des premières tâches blanches, déjà pour une teneur en eau de 7,7 et de 4,7 H^2O.

Voici quelle était la teneur en eau pendant la déshydratation et la réhydratation.

Tableau 7.

Tension en mm	Déshydratation mol. H^2O	Réhydratation mol. H^2O
12,7 (sat.)	—	3,0
10,6	↓	1,50
9	2,07	1,10
8	0,8	0,74
6	0,5	0,54
5	0,47	0,50
4	0,42	0,42
3	0,37	0,4
1,8	—	↓
0	0,29 →	0,2

Il résulte du tableau 8 (p. 255) que, pour un gel très vieux A_5, dans lequel la préparation et en particulier l'âge ont produit une grande modification, le point de transformation peut être avancé, sous une tension de 10 mm., jusqu'à une teneur de 7,7 H^2O, et sous une tension de 10,5 mm. jusqu'à 4,7 mm. D'ailleurs la transformation n'est achevée que lorsque la teneur en eau est abaissée jusqu'à 2,8 et 3,2 H^2O. En outre l'arrêt s'établit lorsque la teneur en eau est de 2,7 et 3,2 H^2O. Le point anguleux de Tschermak, situé dans le voisinage, dépend donc fort de la tension de vapeur pour le vieux gel A_5.

Il est prouvé ainsi que les modifications que les gels subissent par les influences précédemment mentionnées produisent la transformation du gel A_1 en gel B.

Tableau 8.

	Gel A_5 (I)	Gel A_5 (II)
	sous une tension de 10 *mm.* 3,561 g. avec 3,77 mg. mol. SiO^2	*sous une tension de* 10,5 *mm.* 3,970 g. avec 4,2 mg. mol. SiO^2
Teneur primitive en eau par mol. SiO^2	50 mol. H^2O	50 mol. H^2O
Teneur *diminuant régulièrement*	de 50 à 7,7 mol. H^2O pendant 8 jours	de 50 à 4,7 mol. H^2O pendant 18 jours
La *transformation* est indiquée par quelques points blancs	le 9e jour à 7,7 mol. H^2O	le 19e jour à 4,7 mol. H^2O
La teneur en eau diminue très fort	du 9e au 12e jour de ± 5 à 2,8 H^2O	du 19e au 24e jour de ± 4,7 à 3,2 H^2O
Gel entièrement blanc	le 12e jour	le 26e jour
Arrêt approximatif dans la déshydratation	le 14e jour pour 2,65 H^2O	le 26e jour pour 3,15 H^2O
		sous une tension de 10 *mm.*
Teneur en eau du gel diminuant		pendant 8 jours de 3,15 à 2,8 H^2O
	sous une tension de 9 *mm.*	
Teneur diminuant	pendant 8 jours de 2,65 à 2,2 H^2O	pendant 4 jours de 2,86 à 2,2 H^2O
Arrêt approximatif dans la déshydratation	pour 2,15 H^2O	pour 2,15 H^2O
	sous une tension de 8 *mm.*	
Teneur diminuant	pendant 2 jours de 2,15 à 0,8 H^2O	pendant 4 jours de 2,15 à 0,8 H^2O

Sous une tension de 9 mm (voir le tableau 8), donc sous une tension voisine de la tension ordinaire de la vapeur d'eau dans l'air, l'évaporation s'approche même d'une teneur de 2,2 mol. H^2O. Cette teneur correspond à une brisure où la teneur serait supérieure de 0,2 mol. H^2O à celle du point anguleux de Tschermak: 2 H^2O, soit 39,75 % au lieu de 37,5 %. Pas plus que le gel B, préparé au moyen de $SiCl^4$, le gel A_5 ne redevient transparent dans le cours de la déshydratation; cependant, pour une teneur de 1 mol. H^2O et plus basse

encore, l'opacité est un peu moins forte. Mais le gel ne retrouve pas sa transparence; la mobilité est donc restée faible.

Le tableau 9 suivant contient les observations relatives à la formation et à l'accroissement des micro-cavités durant la déshydratation, sous des tensions de plus en plus basses, après la transformation.

Tableau 9.

Observation des micropores sous des tensions de vapeur de plus en plus basses après que le gel a été trempé dans l'eau.

Tension en mm.	Teneur en eau en H^2O	Gel A_5 (I)	Gel A_5 (II)
10,5	4,7		il s'échappe quelques rares bulles d'air
10	2,8		peu de bulles, dont quelques-unes s'échappent
10	2,7	quelques rares bulles, dont aucune ne s'échappe	
9	2,3		de tous côtés apparaissent des bulles, qui grossissent et dont beaucoup s'échappent
9	2,1	le nombre des bulles augmente	de tous côtés il se forme des bulles
8	0,8	beaucoup de bulles grossissent et s'échappent sur les côtés	bombardement de bulles qui prennent d'enormes dimensions
6	0,5	bombardement de bulles qui grossissent et s'échappent	

Nous pouvons donc bien conclure, que les gels modifiés A_3, A_5 et A_7, que j'ai examinés antérieurement, qui avaient été déshydratés lentement et avaient augmenté en âge, et qui avaient présenté dans le temps des points de transformation à teneur plus élevée et se produisant plus tôt, formaient la transition entre le gel A_1 et le gel B.

8. Examen approfondi de l'hypothèse de Tschermak.

Si nous appliquons les considérations précédentes à l'hypothèse de Tschermak, il est certain que le gel qu'il a séparé des silicates naturels et de combinaisons siliciées ont pu subir dans leur déshydratation toutes les transformations que j'ai observées dans la silice du silicate de potassium. Les différences que lui-même, ses collaborateurs et Mügge aussi ont observées dans la situation du point anguleux, ne doivent pas nous étonner.

Mais ceci donne un autre aspect à l'hypothèse de Tschermak. Car on peut se demander s'il y a une relation entre la composition chimique et la constitution d'un silicate et la teneur en eau au point de transformation du gel auquel ce silicate a donné naissance. Or *cette relation nous est encore absolument inconnue* et ne sera certainement pas des plus directes.

De même que dans la déshydratation de divers gels de silicates Tschermak observa une brisure dans le voisinage de la teneur 2 mol. H^2O (d'autre silicates donnèrent une teneur plus faible), de mon côté j'ai trouvé un point de transformation dans le voisinage de 1,85 mol. H^2O, peu différent donc de 2 H^2O. Mais pour des gels modifiés j'ai constaté des points de transformation où la teneur variait entre 3 et 1,3 mol. H^2O, soit entre 47,4 et 28 %. Pour les points anguleux des divers gels de Tschermak la teneur en eau variait de 38 à 10 %.

Il est donc fort probable que les points anguleux de Tschermak correspondent à mes points de transformation.

L'expérience a prouvé que la situation du point de transformation de mes gels dépendait à un haut degré des circonstances avant et pendant sa déshydratation [1]).

Pour les gels dont Tschermak a déterminé les points anguleux ces circonstances ont été fort différentes: la concentration ou la dilution et la température de l'acide qui produisit la séparation de la silice, la

[1]) Quelques déterminations au moyen du gel A_1 frais m'ont donné des points de transformation où les teneurs en eau variaient de 1,8 à 1.5 mol. H^2O et les tensions de vapeur de 6 à 4,8 mm. (voir les courbes dans le 1er mém., figg. 337 à 339). Mais il s'était produit là, dans l'allure de la déshydratation, de petites différences que je n'avais pas toutes notées, parce qu'à cette époque je ne connaissais pas encore assez leur influence.

durée de la décomposition etc. etc. Dans ces conditions il a pu se produire des modifications de gels. Tantôt il se formait une gelée parfaitement limpide, qui se desséchait comme un verre (comme pour la dioptase et la natrolite). Tantôt le gel se séparait en une masse semblable à de l'empois, ou bien comme une masse granuleuse (telle que mes gels de solutions A_7). Il arrivait qu'une partie du précipité etait épaisse, et qu'une autre plus petite, formait une gelée plus fluide (anorthite et leucite). Tantôt le silicate avait été décomposé par de l'acide chlorhydrique concentré, tantôt par de l'acide dilué; dans le second cas la silice passait en pseudo-solution à l'état de sol et ne devenait compacte qu'après évaporation à siccité. Parfois le précipité était pulvérulent et il ne se formait que peu de sol (la serpentine donna 4 % de sol, l'antigonite 3 %). La température à laquelle l'acide agissait était tantôt la température ordinaire, tantôt 70°.

La durée de l'action a été certainement fort différente. Elle a été de quelques jours pour la serpentine et la heulandite, 12 jours pour l'antigonite, trois semaines pour le grenat, la grossulaire et l'épidote à 70°. Dans le dernier cas la silice fut obtenue à l'état de substance laineuse. Mais c'est dans le cas de l'albite que les causes modificatrices ont dû exercer l'influence la plus considérable, car cette substance a été traitée pendant 500 heures par l'acide chlorhydrique à 70°. Aussi Tschermak trouva-t-il dans ce cas une valeur fort basse (9,98 % H^2O ou environ 3 mol. SiO^2 sur 1 mol. H^2O) pour la teneur en eau au point anguleux. La preuve, que la durée d'action et la température avaient une influence sur le résultat, fut fournie par la silice préparée au moyen de $SiCl^4$. Le point anguleux fut trouvé à 36,56 et 37.20 % (4 H^2O correspond à 37,37 %); mais, lorsque le produit eut séjourné pendant trois jours sous l'eau à 80°, la teneur au point anguleux était descendue à 28 et même 20 %, ce qui correspondrait à 1,3 et 0,9 mol. H^2O.

La différence observée par Tschermak dans l'absorption du bleu de méthylène, qui colorait les gels en un bleu noirâtre, ou un bleu de Prusse plus ou moins foncé, est probablement aussi en rapport avec les modifications dans la structure du gel. Car si les points anguleux de Tschermak sont des points de transformation, et si ses gels contenaient donc des cavités, il faut que la couleur soit d'autant plus sombre que les cavités sont plus grandes, c à d. que le gel a un pouvoir d'absorption plus considérable.

Caractéristique est ce fait, mentionné par Tschermak, que si l'on poursuit la déshydratation jusqu'au-delà du point anguleux, les gels se colorent bien plus nettement qu'avant par le bleu de méthylène. Cela me renforce dans mon opinion, que dans ces conditions la formation des cavités est plus avancée entre P et P_1. de sorte que les gels ont pu absorber la substance colorante plus aisément et en plus grande quantité.

9. Les recherches de Rinne et de Cornu.

Nous avons encore à nous demander si les récentes recherches de Rinne et de Cornu sur les gels obtenus au moyen des silicates zéolithiques naturels conduisent à une autre manière de voir.

F. Rinne[1]), de Kiel, a observé que certains silicates zéolithiques donnent, après décomposition par l'acide chlorhydrique, des hydrogels de SiO^2 présentant encore, au microscope, des phénomènes de polarisation. Il s'est demandé jusqu'à quel point ces phénomènes sont en rapport avec la composition chimique du silicate. Ce rapport pourrait en effet permettre de déduire de la teneur en eau d'un pareil gel, pour autant que cette eau soit fortement combinée, un véritable hydrate de la silice, ce qui conduirait ensuite à la formule chimique du silicate en question.

Or, il est vrai que Rinne trouva pour quelques silicates zéolithiques, comme la natrolite et l'analcime (je représenterai ces silicates par a), que les gels formés par l'acide chlorhydrique ne présentaient pas de phénomènes optiques, mais étaient isotropes, et que les lamelles de clivage et les plaques taillées donnaient une gelée informe. Par contre, d'autres silicates zéolithiques, comme la heulandite, la brewstérite, la desmine, l'harmotome (je les appellerai b) donnèrent par décomposition avec l'acide chlorhydrique une silice pulvérulente, montrant des phénomènes de polarisation. Ceux-ci s'étudient le mieux immédiatement après la décomposition par l'acide chlorhydrique. D'autres silicates zéolithiques encore, comme la phillipsite, la chabasie (e), forment la transition entre les silicates a et b. La cohérence des gels est la plus faible pour a; ces gels finissent par devenir complètement liquides; les gels b sont beaucoup plus cohérents; ils peuvent être chauffés, même jusqu'à l'incandescence, sans que la cohérence soit perdue. Mais si le gel, après sa

[1]) *Centralbl. f. Mineral. etc.*, 1902, p. 594.

préparation, contient encore beaucoup d'eau, la polarisation est très faible et ne se manifeste nettement qu'après calcination.

Il est pourtant probable que les phénomènes de polarisation ne sont que des anomalies optiques, et que l'hydrogel de silice est isotrope et ne présente pas par lui-même la biréfringence. Le verre, en effet, devient biréfringent par compression ou traction. Dans des mélanges isomorphes le lien qui existe entre les molécules peut donner lieu à des tensions et produire par conséquent des phénomènes de polarisation. Les hydrogels *b* peuvent, de l'aveu même de Rinne, être considérés comme des pseudomorphoses, présentant encore une structure déterminant des différences optiques suivant la direction. Les propriétés optiques du gel séparé par l'acide chlorhydrique peuvent indiquer ainsi, — c'est Rinne lui-même qui le dit —, ou du moins rappeler jusqu'à un certain point la structure du silicate primitif. Il est, en effet, inadmissible que le gel contienne encore des restes du silicate, et que ce soient ces restes qui aient produit les phénomènes optiques.

Après Rinne Cornu [1]) a examiné les figures de contraction de la silice qui se forme par l'action de l'acide chlorhydrique sur les zéolithes. Il a trouvé que cette silice est isotrope. La formation des figures de contraction dépend de la concentration des acides et de la durée de l'action. Les figures de contraction peuvent occasionner la production de crevasses régulières. Ces crevasses, dans leurs relations de symétrie, trahissent leur rapport avec le système cristallin du minéral qui a donné naissance au gel. Elles sont parallèles à des faces déterminées (présentes ou possibles) du minéral. La structure cristalline n'est donc pas complètement détruite par l'action de l'acide, mais seulement rendue moins intime. Les figures prennent naissance par un relâchement des tensions, produite par une perte du substance du minéral, dans son traitement par l'acide, et aussi par la perte d'eau durant la dessiccation des pellicules de silice.

Il me semble donc que ces phénomènes optiques et ces tensions dans les figures de contraction ne prouvent pas encore l'exactude de l'hypothèse, d'après laquelle le gel devrait être représenté par une formule chimique correspondant à une formule du silicate.

---

[1]) Tschermak's *Mineral. und Petrogr. Mittheilungen*, 24, 199, 1905.

10. Résumé des résultats.

Me basant sur mes recherches antérieures et sur celles que je viens de communiquer maintenant, je crois pouvoir donner la représentation, ou l'*image* suivante du processus de la déshydratation et de la réhydratation des hydrogels, notamment de celui de la silice.

Je rappellerai d'abord encore une fois brièvement la différence entre une véritable solution (1), un sol (2) et un gel (3).

1. Une *véritable solution* ne se compose que d'une seule phase liquide et est *homogène*.

2. Un *sol* est *hétérogène* et se compose de deux phases liquides; c'est un mélange assez transparent des deux phases, qui le plus souvent diffèrent par le degré de fluidité et ont des pouvoirs réfringents différents. Un sol est opalescent et présente le phénomène de Tyndall bien connu. La deuxième phase liquide peut former des particules plus grosses et un peu plus rapprochées de l'état solide; celles-ci sont alors plus fortement opalisantes.

3. Un *gel* est plus hétérogène encore qu'un sol. Il se forme subitement par la séparation d'un tissu micellaire dans le sol [1]). Les deux phases sont séparées à un degré plus fort que dans le sol et l'opalescence est devenue plus forte, bien que la masse soit encore restée transparente.

La plus forte séparation des deux phases est produite par la prise ou coagulation du sol en gel. Le tissu enferme du sol, qui tient probablement en dissolution colloïdale une plus petite quantité de la substance colloïde que le sol primitif. A mesure que la vraie solution, qui a donné naissance au sol et plus tard au gel, a été plus concentrée, les micelles du tissu sont plus grossières, moins liquides et la masse est moins transparente et plus fortement opalescente.

Voici quelles sont maintenant les conclusions de mes recherches:

1. La déshydratation de l'hydrogel offre deux phénomènes très remarquables, notamment *un trouble du tissu du gel et la formation, suivie de disparition, de microcavités dans ce tissu; les deux phénomènes correspondent à un certain degré de déshydratation.*

[1]) A ces éléments morphologiques du tissu je donne avec Naegeli le nom de micelles.

2. Dans les gels l'eau n'est pas combinée chimiquement, mais physiquement. C'est ce que prouve l'allure des courbes de déshydratation, qui ne présentent pas de sauts brusques, ni dans la teneur en eau, ni dans la tension de vapeur; cette allure est parfaitement continue. La vitesse avec laquelle l'eau du gel s'évapore est (ceteris paribus pour ce qui regarde la masse et la surface) dépendante 1°. de la force avec laquelle l'eau est retenue par les particules du sol en dissolution colloïdale et par les particules colloïdales du gel, 2°. de la tension de vapeur sous laquelle le gel se déshydrate. Voici quelle est la marche de l'évaporation de l'eau du gel le long de la courbe de déshydratation (voir la note au bas de la page 252).

Dans la première période l'eau humectant librement le gel s'évapore rapidement, puisque le gel exerce sur cette eau une attraction qui est encore nulle ou du moins très faible. Dans la seconde période l'évaporation s'opère avec une vitesse qui diminue lentement mais régulièrement, puisque l'eau est retenue avec une force de plus en plus grande. Dans la troisième période elle se fait avec une vitesse qui diminue plus fort et dans la quatrième période l'évaporation s'approche de l'arrêt complet.

3. Pendant cette évaporation le gel se contracte notablement. La limite de la teneur en eau pour laquelle la contraction cesse s'accorde aussi avec le fait que l'eau n'est pas combinée chimiquement, mais physiquement. Cette limite dépend de la tension sous laquelle la déshydratation s'effectue.

4. Lorsque la contraction a cessé, ou du moins est près de cesser, il se forme dans le tissu des pores et des canaux microscopiques. Pendant la déshydratation ultérieure du gel, ces pores et ces canaux capillaires absorbent et condensent la vapeur d'eau de l'air ou d'autres gaz. Cette formation de cavités continue depuis la fin de la contraction jusqu'à la fin de la déshydratation, en présence d'acide sulfurique pur.

Le volume total des pores est très grand et peut atteindre la moitié du volume du gel et même davantage.

5. Durant leur déshydratation les gels peuvent subir une deuxième coagulation ou gélification, que j'ai appelée *transformation*. On voit se produire un trouble blanc dans le gel qui, jusque là clair et transparent, n'était encore qu'opalescent. Ce trouble commence en un ou plusieurs endroits et s'étend graduellement sur toute la masse. Il se forme un nouveau tissu, plus grossier que le premier et plus rapproché de

l'état solide. Ce tissu enferme un nouveau sol, qui commence probablement par être plus pauvre en silice colloïdalement dissoute que le sol primitif. Le nouveau sol s'évapore ensuite à partir du point de transformation jusqu'à la déshydratation complète au-dessus d'acide sulfurique. Le phénomène de la transformation est instable; il peut se faire attendre pendant quelque temps par suite de causes que nous ne connaissons pas encore.

6. Diverses circonstances produisent des modifications dans la structure des sols et des gels: 1°. la préparation (suivant la concentration de la solution et la combinaison chimique employée), 2°. la vitesse plus ou moins grande de la déshydratation, 3°. la dureé et 4°. la température. Ces modifications se trahissent par des changements des propriétés des gels, notamment dans la déshydratation.

7. Le gel A_1, préparé au moyen d'une solution très diluée de silicate de potassium et rapidement déshydraté, est le moins modifié; il est très mobile et d'un tissu très fin. La transformation s'y fait plus tard que partout ailleurs, notamment lorsque la teneur et la tension de vapeur sont respectivement de 2 à 1,5 mol. H^2O et 7 à 4,5 mm.

8. La contraction du gel A_1 ne s'arrête qu'à la transformation. Le *volume du gel devient alors constant* et il se présente un point anguleux. Le trouble augmente au-delà du point P mais disparaît de nouveau au point P_1, de sorte qu'en P_1 (où la teneur est environ 1 H^2O et la tension environ 5 mm.) le gel redevient transparent et vitreux.

9. Dans les gels modifiés B et C (sauf par la chaleur) la transformation se produit, *suivant le degré de transformation*, pour une teneur plus haute ou une tension de vapeur plus élevée, donc plus tôt que pour A_1; la portion de courbe PP_1 s'allonge. Les pores et canaux microscopiques deviennent aussi d'autant plus grands; l'air y est moins condensé; le volume total des pores est plus grand. La contraction se poursuit encore pendant quelque temps, après la transformation, de sorte que la fin de la contraction ne coïncide pas avec la transformation, mais se produit plus tard. C'est ce que j'ai observé le mieux avec le gel A_5, qui avait été préparé au moyen d'une solution cinq fois plus concentrée que celle de A_1 et qui avait été conservé pendant 17 ans et puis lentement déshydraté [1]).

---

[1]) Il se peut même que la transformation ne se produise pas et que le gel passe sans transition à un gel clair, jusqu'à déshydratation complète.

Dans le cours de la déshydratation de A_5 et A_7 il s'est produit, dans mes

Au point P_1 ce gel fortement modifié ne redevint plus transparent, mais resta trouble.

10. Comme la combinaison du gel et de l'eau n'est pas de nature chimique, mais doit être considérée comme une combinaison d'absorption, la déshydratation par évaporation et la réhydratation par absorption de vapeur d'eau résultent d'une *action superficielle du tissu micellaire*. La déshydratation et la réhydratation dépendent donc de la tension de vapeur et en outre, d'une façon continue, 1°. de la structure variable du tissu du gel, 2°. de la tension de vapeur pendant la déshydratation par évaporation et pendant la réhydratation par absorption de vapeur d'eau. Ce n'est qu'au point de transformation ou au moment de l'arrêt de l'évaporation qu'il se produit une variation brusque dans l'allure de la déshydratation; mais même cette variation-là varie continûment avec la tension de vapeur Cela s'applique à tous les gels examinés, p. ex. au gel frais A_1 [1]), aux gels modifiés, comme A_5 (âgé de 17 ans) [2]), et au gel B, le plus fortement modifié, préparé en partant de $Si\,Cl^4$ [3]),

Dans ces expériences la tension de vapeur variait dans de larges limites, depuis 12,7 mm. (vapeur saturante) jusqu'à 0 mm Entre les points de transformation, le point où la déshydratation diminuait considérablement et celui où la déshydratation avait presque cessé, on trouve les points anguleux de Tschermak. Ces points sont donc fort variables et pas du tout des points fixes [4]).

11. Des observations relatives aux gels A, B et C on peut déduire que *la transformation et la production de pores sont des phénomènes indépendants l'un de l'autre*. La transformation se produit pour A_1 à un moment où il n'y a pas encore de pores; elle passe par un maximum à un moment où la formation des pores n'est pas encore bien avancée. Pour A_1 comme pour C, (du moins si le gel n'est pas aussi fortement

recherches antérieures, une transformation au point Z_2 de la réhydratation; mais cette transformation avait disparu en Z_3. A cette époque ces gels n'étaient pas encore assez âgés; les modifications n'étaient pas encore assez fortes pour empêcher les gels de redevenir transparents.

[1]) Voir p. 236.

[2]) Voir p. 255.

[3]) Voir p. 253.

[4]) Tschermak opérait à l'air libre. Or, dans ces conditions la tension de vapeur peut varier entre 10 mm. et 6 mm.

modifié que c'est le cas pour le gel A_5, âgé de 17 ans) la transformation est achevée alors que le nombre des pores va encore en augmentant. Si à un certain point de la déshydratation la contraction ne cessait pas, il ne se formerait pas de pores. Du reste, si les pores ne troublent pas la transparence du gel en P_1, ils ne le font pas non plus entre P et P_1.

12. On sait que la présence de petites bulles d'air donnent un aspect trouble à une substance qui, sans ces bulles, serait limpide. Mais la porosité ne saurait être la cause du trouble présenté par les gels puisque, d'après les observations mentionnées, les deux phénomènes sont indépendants l'un de l'autre. Ce ne sont pas les pores qui produisent le trouble des gels, mais uniquement la transformation.

Il me semble que pour expliquer ce fait il faut admettre que les pores ou canaux capillaires qui criblent le gel comme une éponge *ont des dimensions bien plus petites que la longueur d'onde de la lumière*; dans ce cas, en effet, la différence de réfrangibilité de la substance micellaire et de l'air inclus ne produit aucun phénomène apparent.

Le trouble qui se produit à la transformation doit donc être attribué à la *deuxième gélification* ou coagulation, donc à la formation d'un niveau tissu micellaire, plus grossier et plus résistant, et qui renferme encore du liquide. Car à cette deuxième coagulation il se sépare un nouveau gel et un nouveau sol, dont le liquide remplit les cavités qui ont pris naissance dans le nouveau gel.

Comme le trouble dans le gel frais de A disparaît entre P et P_1, pendant que ce liquide s'évapore, et qu'ensuite le gel devient *homogène*, il faut qu'un fusionnement des particules solides du gel, qui entourent les cavités, soit la cause du phénomène. L'air condensé qui est enfermé dans ces cavités doit empêcher la disparition de ces dernières.

Il faut donc que les particules solides des nouveaux micelles aient encore une mobilité suffisante pour pouvoir se réunir encore pendant l'évaporation du deuxième sol.

Bien que nous ne puissions pas approfondir la cause de cette mobilité, elle est cependant dûment constatée dans les corps même solides. On l'observe dans le phosphore, le plomb, l'étain et d'autres métaux ou alliages, dans le verre soumis à la pression ou à une haute température, etc. Ainsi donc, quoique cette réunion de particules solides soit encore assez énigmatique, il est néanmoins certain qu'elle doit exister et que

dans le gel I_1, frais et rapidement déshydraté, elle est beaucoup plus grande que dans le gel modifié.

Moins le gel est modifié, c. à d. moins il est hétérogène, plus il est mobile. Cela explique que le gel, en se déshydratant, puisse ne pas présenter de transformation, ou presque pas. Le gel primitif passe alors, avec ses pores, sans transition à l'état vitreux limpide.

Leyde, février 1909.

CHANGEMENT DE LONGUEUR D'ONDE DE LA RAIE MÉDIANE D'UN TRIPLET DANS UN CHAMP MAGNÉTIQUE,

PAR

P. ZEEMAN.

I. Observations à l'aide d'un spectroscope à échelons de Michelson.

1. On a admis jusqu'ici, pour ainsi dire tacitement [1]), que la raie moyenne d'un triplet ou de toute autre figure de décomposition symétrique dans le champ magnétique reste à sa place. Cependant, dans des recherches sur la décomposition asymétrique de quelques raies spectrales [2]), en examinant la lumière émise dans la direction des lignes de force, je constatai que la symétrie n'existe pas toujours là où on s'attendrait à la trouver.

Ceci me conduisit à me demander si par hasard l'aimantation ne produirait pas un déplacement de la raie primitive. Or, c'est ce qui arrive réellement, ainsi qu'on le verra dans la suite. On peut effectivement expliquer par là la situation asymétrique de la raie excessivement faible, que j'ai observée accidentellement entre les composantes du doublet formé par la raie 5791 [3]). Cette question est d'un grand intérêt théorique, parce qu'elle se rattache probablement à l'existence de liens entre les vibrations parallèles et perpendiculaires aux lignes de force [4]).

2. Pour discuter cette question, qu'il me soit permis de rappeler brièvement les formules qui déterminent, dans le cas du spectroscope à échelons de Michelson [5]), la variation de la diffraction avec la longueur d'onde et la distance de deux ordres successifs de la même raie.

---

[1]) Voir §§ 8 et 9.

[2]) Ces *Archives*, (2), 13, 267, 1908.

[3]) *Ibid.*, p. 289.

[4]) Voigt, *Ann. d. Phys.*, (4), 24, 195, 1907.

[5]) Michelson, *Journ. d. Phys.*, (3), 8, 305, 1899. Fürst B. Galitzin, Zur Theorie des Stufenspectroscops, *Bull. de l'Acad. Imp. des Sciences de St. Pétersbourg*, (5), 23, nos. 1 et 2, 1905.

Supposons que la lumière incidente tombe perpendiculairement sur les plaques de verre du spectroscope, et soient λ la longueur d'onde de la lumière transmise, μ l'indice de réfraction, θ le petit angle de diffraction, enfin t l'épaisseur des plaques et s la largeur des degrés de l'échelon. On a alors en premier lieu :

$$\frac{d\theta}{d\lambda} = \frac{t}{s \, . \, \lambda}\left((\mu - 1) - \lambda \, . \, \frac{d\mu}{d\lambda}\right) \tag{1}$$

et puis, si A est la distance de deux ordres successifs,

$$A = \frac{\lambda^2}{t\left((\mu - 1) - \lambda \, \frac{d\mu}{d\lambda}\right)}. \tag{2}$$

3. La supposition la plus simple paraissait celle-ci, qu'il y a un déplacement de la composante moyenne pour la raie 5791, qui se partage asymétriquement, mais non pour la raie 5770. Cela me conduisit à employer le spectroscope à échelons de telle façon que diverses raies pussent être observées *simultanément* et comparées. On sait que de la façon dont on emploie ordinairement ce spectroscope on ne peut examiner qu'un raie à la fois, ou tout au plus des raies qui ne sont écartées que d'une petite fraction d'unité Angström.

Mais on peut aussi donner aux degrés de l'échelon une position horizontale et placer la fente du collimateur parallèlement à ceux-là, de sorte que tout le système a été tourné de 90° à partir de la position ordinaire. Mais la fente du spectroscope auxiliaire peut rester placée verticalement. En opérant ainsi, ce qui revient en principe à appliquer la méthode des prismes croisés de Newton ou celles des „points d'interférence" (Interferenzpunkte) de Gehrcke, on a l'avantage de pouvoir regarder en même temps des raies spectrales très différentes. Chaque longueur d'onde est représentée par de courts traits horizontaux, dont la longueur horizontale est déterminée par la largeur de la fente du spectroscope auxiliaire. Puis il dépendra de la position de l'échelon que l'on puisse observer un ou deux ordres successifs d'une raie.

La figure ci-contre est une représentation schématique de la partie de l'image observée, qui se rapporte aux deux raies jaunes du mercure. Les deux traits a et b représentent les deux ordres successifs de la raie

5770, et le trait a' la raie 5791 dans le seul ordre nettement observable; tout ceci se rapporte au cas où la source lumineuse, un petit tube à vide contenant de la vapeur de mercure luminescente, n'est pas placée dans un champ magnétique.

Mais si l'on produit le champ magnétique, ces raies se dédoublent en des composantes qui se déplacent les unes vers le haut, les autres vers le bas. D'ailleurs, si la raie 5791 change de longueur d'onde, celle de l'autre raie ne variant pas, on devra observer un déplacement conformément aux équations (1) et (2).



Si l'on fait l'une après l'autre deux épreuves négatives, des mesures effectuées sur ces épreuves devront apprendre si le trait a' a conservé la même place ou non. Or, j'ai reconnu immédiatement que le trait a' se déplaçait d'une petite quantité, vers a''.



4. Je donne dans le tableau suivant les résultats de quelques mesures effectuées ainsi sur des épreuves négatives, faites suivant la méthode du § 3, à des jours différents et dans des circonstances différentes.

Plaque n°.	Dans le champ			*H*	Hors du champ		
	Distance			en gauss	Distance		
	$a—b$	$a—a'$	$b—a'$		$a—b$	$a—a'$	$b—a'$
135	1,215	0,896	0,319	7830	1,219	0,898	0,321
139	1,200	0,891	0,309	10920	1,208	0,898	0,310
140	1,214	0,882	0,332	8580	1,221	0,905	0,316
141	1,147	0,861	0,286	7700	1,150	0,867	0,283
142	1,140	0,849	0,291	7180	1,147	0,862	0,285
144	1,140	0,855	0,285	15120	1,145	0,872	0,273
146	1,136	0,819	0,307	20340	1,143	0,861	0,282
150	1,093	0,746	0,347	23470	1,116	0,818	0,298

L'échelon dont je me suis servi, et que j'ai décrit antérieurement [1]) en détail, se compose de 30 plaques de 7,8 mm. d'epaisseur, les degrés ayant 1 mm. de largeur.

La distance du trait a au trait b est mesurée en millimètres et indiquée comme distance $a—b$, et ainsi de suite. H est l'intensité du champ en gauss.

[1]) *Versl. Kon. Akad. v. Wet. Amsterdam*, 1901.

Il résulte de ce tableau qu'effectivement le champ magnétique déplace la trait a' par rapport à a et b, et que le déplacement augmente avec l'intensité du champ.

Il en résulte aussi que le déplacement observé n'est pas seulement déterminé par un changement de longueur d'onde de la raie 5791, mais est une superposition de changements qui se présentent dans les deux raies considérées. En effet, la distance $a—b$, c. à d. la distance des deux ordres de la raie 5770, est toujours plus petite dans la première section du tableau que dans la seconde. On ne peut pas encore conclure de là que la raie 5770 subit un changement de longueur d'onde (voir § 10).

5. Si l'on classe les observations du tableau précédent d'après l'intensité du champ, on constate que la distance $a'—a''$ varie considérablement à mesure que le champ augmente d'intensité. Le déplacement de la raie 5791 n'est pas une fonction linéaire de l'intensité du champ: l'accroissement est plus rapide que ne le voudrait une simple loi linéaire. Mais ces observations ne permettent pas à elles seules de déterminer quelle est la loi du déplacement, parce que les raies de comparaison ne restent pas non plus immobiles. C'est ce qui fait qu'on obtient des valeurs de $a'—a''$ un peu différentes, suivant qu'on déduit cette distance de la variation de $a—a'$ ou de celle de $b—a'$.

Il est néanmoins possible de dire dans quel sens la raie 5791 se déplace. C'est du côté du *rouge*. Dans la figure du § 3 un déplacement vers les grandes longueurs d'onde correspond à un relèvement. Sur les épreuves négatives on reconnait aisément de quel côté de la raie 5791 se trouve le rouge; on n'a qu'à regarder les trois faibles satellites qui accompagnent la raie principale et dont deux ont une longueur d'onde plus grande, le troisième ayant une longueur d'onde plus petite [1]).

6. On peut prouver le déplacement de la raie médiane du triplet par la méthode du champ hétérogène [2]), en observant à l'aide d'un spectroscope à échelons. Ce déplacement doit se trahir par une courbure de la raie médiane, courbure qu'on ne saurait observer à l'aide d'un réseau de Rowland et qui par conséquent n'a pas pu être constatée.

On rendra cette courbure mieux sensible à l'oeil en faisant en sorte que dans l'image des points correspondant à des intensités de champ

[1]) Janicki, Feinere Zerlegung der Spectrallinien von Quecksilber u. s. w., Inaugural Diss. Halle a. S., *Ann. d. Phys.*, 19, 36, 1906.

[2]) Zeeman, ces *Archives*, (2), 13, 260, 1908.

fort différentes soient très rapprochés. Pour y arriver, j'ai projeté sur la fente du spectroscope auxiliaire, au moyen d'un objectif photographique d'environ 10 cm. de distance focale, une image, réduite au onzième, d'une tube vide à mercure placé dans un champ magnétique.

La planche qui accompagne cette note (pl. IV) reproduit des épreuves, agrandies deux fois, obtenues avec les raies 5791 et 5770. La raie médiane a été observée dans deux ordres successifs. Entre les deux on voit les composantes des triplets. A mesure que la force magnétique augmente, les composantes s'écartent de la raie à laquelle elles appartiennent, pour atteindre un écartement maximum au milieu du champ visuel.

Dans les figures la composante vers le rouge se trouve toujours à gauche de la raie médiane, et au milieu du champ elle lui tourne sa concavité; la deuxième raie fortement courbée est la composante du côté de violet pour l'ordre suivant.

La courbure des raies moyennes, dont nous voulons précisément prouver l'existence par notre expérience, se reconnaît incontestablement pour la raie 5791. On s'en convainct aisément par comparaison avec une bande de papier bien droite.

La figure de la raie 5770 n'offre pas cette courbure.

L'asymétrie de la décomposition magnétique de la raie 5791 se reconnaît nettement au fait, que l'une des composantes extrêmes courbées se rapproche plus de la raie médiane que l'autre.

Si l'on représente par $a_v - a_r$ les distances des composantes à la raie médiane à laquelle elles appartiennent, ce que j'ai appelé antérieurement [1]) la grandeur de l'asymétrie est representé par $a_r - a_v$. Cette différence est d'ailleurs égale aussi à la différence des distances qui séparent les composantes fortement courbées des raies médianes auxquelles elles n'appartiennent pas, et vers lesquelles elles tournent leur convexité au centre de figure.

Les deux épreuves ont été faites dans un même champ d'environ 34000 gauss.

On pourrait se demander maintenant si la différence $a_v - a_r$ est égale ou non au double du déplacement de la raie médiane. Dans le premier

[1]) Ces *Archives*, (2), 13, 268, 1903. Par un malentendu le mot rapport est venu se substituer au mot différence; l'erreur n'existe pas d'ailleurs dans le texte hollandais original.

cas l'asymétrie résulterait du mouvement de la raie médiane vers des longueurs d'onde plus grandes, les composantes extrêmes se déplaçant symétriquement par rapport à la raie primitive. L'autre cas est celui qu'on s'attendrait à trouver plutôt, sans hypothèse ni résultats de mesure.

7. Afin d'obtenir une réponse expérimentale à cette question, j'ai réuni sur une même plaque photographique les figures décrites au § 6 et les raies non modifiées. Mais je reconnus bientôt que ce n'était que dans les champs excessivement intenses que pour la raie 5791 la séparation entre les raies médianes, dans le champ et hors du champ, était assez notable pour permettre en quelque sorte d'effectuer des mesures; voilà pourquoi je n'insisterai pas sur ces expériences. Mais je désire communiquer encore un détail relatif au tube vide à mercure que j'ai employé dans toutes mes expériences dans des champs intenses. Ce tube était de la forme mentionnée antérieurement, préconisée par Paschen, à capillaire assez large. Mais la partie du capillaire qui se trouve dans le champ peu étendu est étirée, de sorte que ce n'est que dans cette partie que le capillaire a une petite section. Les pôles magnétiques peuvent donc être fortement rapprochés, sans que pourtant la résistance électrique atteigne des valeurs particulièrement grandes.

8. Pour les mesures j'ai opéré finalement de la façon suivante. La fente du spectroscope auxiliaire, servant à l'analyse préliminaire de la lumière, fut élargie, de façon à voir dans le spectroscope à échelons à la fois *les deux* raies jaunes du mercure. Les degrés de l'échelon furent placés parallèlement à la fente du spectroscope auxiliaire. L'image du tube à vide, projetée sur la fente, fut choisie de telle façon qu'on ne pût analyser que la lumière venant de la partie homogène du champ. En plaçant un petit écran mobile devant la plaque photographique, il fut possible de reproduire au milieu de celle-ci les raies soumises à l'influence magnétique, tandis que les raies dans un champ nul furent reproduites dans les parties supérieure et inférieure de la plaque. Les clichés ainsi obtenus confirmèrent le résultat du § 5 relatifs au déplacement de la raie 5791 vers le rouge.

Pour la raie 5770 le déplacement est excessivement petit. D'ailleurs ces mesures ne furent pas effectuées complètement, parce que, dans le cours de ces recherches, Gmelin publia [1]) sur le même sujet une note qui fit perdre leur intérêt à mes mesures. Gmelin traita la même ques-

[1]) *Physik. Zeitschr.*, 9, 212, 1908.

tion d'une autre façon. Le pouvoir résolvant particulièrement élevé de l'échelon dont il s'est servi lui permit de pousser l'étude quantitative plus loin qu'il ne m'aurait été possible de le faire.

Ce qui précède prouve suffisamment, je pense, l'exactitude de l'observation, relative à l'asymétrie dans la direction des lignes de force [1]), que je ne communiquai que sous réserve, mais qui me poussa à faire l'étude décrite ci-dessus.

II. Observations à l'aide de la méthode de Fabry et Perot. La loi du déplacement de la raie médiane d'un triplet dans le champ magnétique.

9. Les observations faites à l'aide d'un spectroscope à échelons, et décrites dans les paragraphes précédents, ont mis hors de doute l'existence d'un déplacement de la composante médiane Ce déplacement, Gmelin et Jack [2]) le découvrirent en même temps que moi. Gmelin le premier donna la loi du déplacement pour la raie 5791 du mercure; d'après lui la variation de longueur d'onde est proportionnelle au carré de la force magnétique.

Dans le chapitre III d'un travail antérieur [3]) j'ai communiqué les mesures relatives à la décomposition asymétrique de la raie 5791 du mercure. Si l'on met cette asymétrie totalement sur le compte du déplacement de la raie médiane vers le rouge, on devrait conclure des nombres que j'ai communiqués que le déplacement depend de l'intensité du champ d'une façon qui est sensiblement linéaire. Cet examen a été effectué à l'aide d'un réseau de Rowland et son but principal était de prouver l'existence d'une décomposition asymétrique. Ce but fut atteint, mais je crois avoir donné une trop grande valeur à la précision des mesures du degré d'asymétrie, d'ailleurs très difficiles. Dans des champs de l'ordre de 20 000 gauss l'asymétrie atteint 35 millièmes d'une unité Angström, et comme le réseau dont je me suis servi permettait de séparer, dans le spectre du premier ordre, où j'observais, des raies distantes de 0,12 u. A., on se trouve dans les champs en question quatre fois plus bas que la limite du pouvoir séparateur.

---

[1]) Ces *Archives*, (2), 13, 289, 1908.

[2]) Voir Voigt, Magneto-optik, p. 178.

[3]) Ces *Archives*, (2), 13, 267, 1908.

C'est uniquement parce que dans cette détermination de l'asymétrie on a affaire à une différence de deux grandeurs très petites, supérieures à la limite posée par le pouvoir séparateur, qu'une mesure a été possible.

Mais si l'on pose des exigences excessives à la méthode employée, des sources d'erreur peuvent se faire sentir, provenant en partie de notre façon de juger la distance de deux raies voisines, pour une autre partie des particularités dans la formation des images par un réseau, particularités qui n'ont pas encore été suffisamment examinées.

Voilà pourquoi il est certainement recommandable, dans l'examen minutieux du déplacement de la raie médiane d'une triplet, d'avoir recours à une méthode qui garantit un pouvoir séparateur plus élevé.

Dans ses recherches Gmelin a fait usage du spectroscope à échelons de Michelson et il paraît qu'il a complètement réussi à interpréter quantitativement les résultats fournis par son étude systématique au moyen de cet instrument. Le résultat qu'il a obtenu a donc une grande probabilité et d'ailleurs il est confirmé par la théorie, que Voigt [1]) a donnée pour de fortes asymétries et dans laquelle on admet qu'il s'établit des liens entre les électrons.

10. Pourtant il m'a semblé qu'il valait la peine d'examiner la question d'une manière indépendante du spectroscope à échelons et du réseau de Rowland, et pour cela la méthode de Fabry et Perot était tout indiquée. La plupart des mesures ont été faites à l'aide d'un étalon de 5 mm., que j'avais déjà employé antérieurement; quelques déterminations ont été faites avec un autre étalon, dans lequel la distance des plaques était déterminée à l'aide de pièces en *invar*, et que M. Jobin avait construit pour moi. Par l'emploi d'invar, proposé par Perot et Fabry, l'influence d'un changement de température de l'étalon sur le système d'anneaux, pendant la durée de l'expérience, était considérablement diminuée.

Dans cet étalon l'épaisseur de la couche d'air était de 25 mm. Mais avec cette épaisseur on est déjà tout près de la limite d'utilité de la méthode, pour la raie 5791 du mercure placée dans le champ employé. Aussi la précision des résultats obtenus à l'aide d'un étalon de 25 mm. n'est-elle pas bien plus grande, dans notre cas, que celle qui est atteinte au moyen d'un étalon de 5 mm.

J'ai déjà décrit [2]) en détail l'appareil employé. Pour le but que je me

[1]) Voigt, Magneto-optik, p. 261.
[2]) Ces *Archives*, (2), 13, 276, 1908.

proposais maintenant il s'agissait d'observer exclusivement les vibrations parallèles à la force magnétique. A cet effet un rhomboèdre de calcite fut placé entre la source lumineuse et la première lentille. Des deux images que le tube à vide projetait ainsi sur l'étalon, celle qui était inutile fut rendue inefficace au moyen d'un écran. Avant de faire une épreuve photographique avec le tube dans le champ magnétique, et après l'avoir faite, on en fit une dans un champ magnétique nul.

Outre l'anneau intérieur on soumit aussi à des mesures le deuxième anneau et parfois aussi le troisième et le quatrième; les données ainsi obtenues servirent aux calculs.

La formule qui servit aux calculs est celle que FABRY et PEROT donnèrent les premiers, avec la simplification qu'on peut lui faire subir dans notre cas [1]).

La tableau suivant contient les résultats relatifs à la raie 5791 du mercure. La première colonne donne le numéro d'ordre de l'expérience, la deuxième le numéro de la plaque photographique; $\Delta\lambda_0$ est le changement de longueur d'onde de la raie moyenne. Les intensités des champs sont contenues dans la dernière colonne. Les valeurs *relatives*, seules nécessaires pour juger de la loi de relation entre le déplacement et l'intensité du champ, sont exactes. Pour être réduites en gauss, les intensités données ici devraient être augmentées de 1 à 2 %.

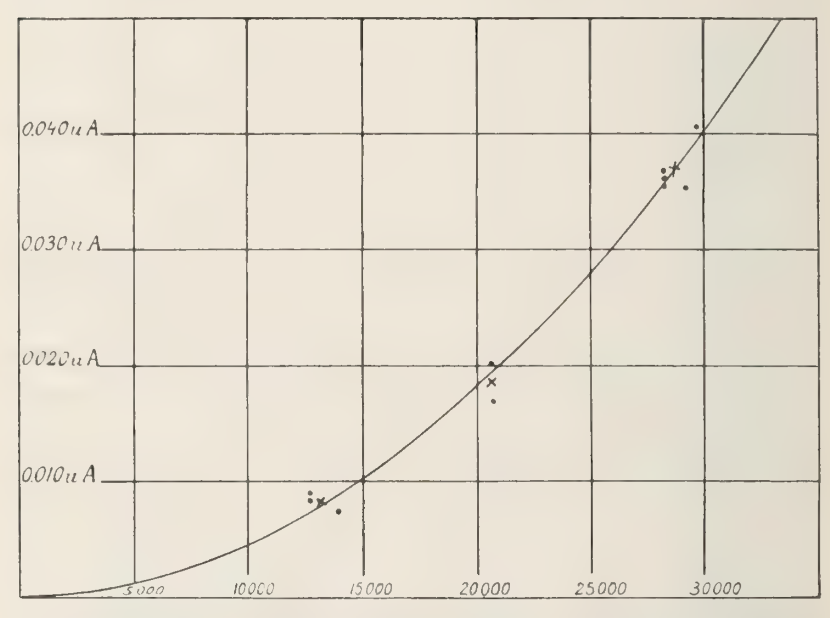
Expérience.	Plaque	$\Delta\lambda_0$ en u. A.	Intensité.
1	208^c	0.0085	12700
2	209^b	0.0088	12700
3	211	0.0169	20700
4	212^c	0.0074	13950
5	214^c	0.0201	20600
6	218^b	0.0367	28250
7	218^d	0.0358	28250
8	219^b	0.0360	28250
9	220^b	0.0353	29170
10	220^d	0.0406	29780

Les experiences 4 et 5 ont été faites à l'aide de l'étalon de 25 mm., les autres avec celui de 5 mm. La figure à la page suivante représente graphiquement les résultats. Pour donner une idée de la petitesse des déplacements, je ferai remarquer que les composantes extérieures du triplet de 5791 viennent à une distance de 0,500 u. A. de la situation

[1]) ZEEMAN. *Ibidem*, p. 278.

primitive dans un champ de 29750 gauss; or, l'ordonnée correspondant à 0,500 u. A. aurait sur la figure une longueur de 75 cm.

Les résultats 1, 2 et 4 ont été réunis en un seul, de même que 3 et 5, et 6, 7, 8, 9, 10; cette combinaison a été faite tout simplement en prenant la moyenne des déplacements d'une part, des intensités du champ d'autre part. Les valeurs ainsi obtenues ont éte indiquées par des croix; par ces croix et l'origine on peut faire passer avec grande approximation une parabole.



La figure prouve, comme un simple calcul d'ailleurs, que les déplacements suivent, dans les limites des erreurs expérimentales, une loi quadratique. On peut admettre que dans chacun des dix cas observés la grandeur du déplacement à été mesurée à 0,002 ou 0,003 u. A. près.

Pour faire voir comment les nombres $\Delta\lambda_0$ ont été obtenus, je vais développer les calculs pour un des cas.

$$\lambda_m - \lambda_0 = \frac{\lambda_0}{8 R^2}(x_0{}^2 - x_m{}^2)$$

$$\lambda_0 = 5791 \text{ u. A.} \quad H = 12700$$

$$\text{Étalon } 2d = 10 \; mm \quad R = 120 \; mm.$$

x_0, x_m diamètres des anneaux en *mm*.

x_0 moyenne de 2 épreuves faites avant et après x_m.

Premier anneau:

$x_0 = 3{,}662$	$x_0^2 = 13{,}410$	0,160	0,171
$x_m = 3{,}640$	$x_m^2 = 13{,}250$		

Deuxième anneau:

$x_0 = 2\ 608$	$x_0^2 = 6{,}802$	0,182	
$x_m = 2{,}573$	$x_m^2 = 6{,}620$		

$$\Delta \lambda_0 = \frac{0{,}171\, \lambda_0}{8\ R^2} = 0{,}0086 \text{ u. Å.}$$

Pour le triplet 5770 du mercure je n'ai pas pu constater de déplacement de la raie médiane. Voici les résultats que j'obtins pour les diamètres des anneaux, dans un champ de 28250 gauss, avec l'étalon de 5 mm.

1er anneau	2d anneau	
2,199	3,409	hors du champ
2,193	3,408	dans le champ
2,199	3,394	hors du champ.

Dans les limites d'erreur de l'observation la raie médiane de 5770 occupe donc exactement la place de la raie non modifiée.

11. Von Baeyer et Gehrcke ont examiné la décomposition magnétique dans des champs de faible intensité pour diverses raies du mercure [1]). Dans leurs recherches ils firent usage du spectroscope à interférences de Lummer et Gehrcke et purent mesurer la décomposition pour diverses intensités du champ depuis 500 gauss. Dans des champs de l'ordre de 1000 gauss, von Baeyer n'observa aucune asymétrie pour la raie jaune du mercure. Cela s'accorde avec les résultats du § 10 et ceux de Gmelin. Il résulte du tableau du § 10 que dans un champ de 28740 gauss le déplacement de la raie médiane est de 0,0369 u. Å. Si l'asymétrie est réellement proportionnelle au carré de l'intensité du champ, sa valeur dans un champ de 1000 gauss n'est que de $2 \times 0{,}0369 \times \left(\frac{1}{28{,}7}\right)^2 = 0{,}000090$ u. Å., ce qui est trop faible pour être observé avec les appareils spectraux actuels, même ceux dont le pouvoir séparateur est le plus grand.

[1]) Von Baeyer et Gehrcke, Ueber den Zeemaneffekt in schwachen Magnetfeldern, *Verhandl. d. deutsch. physik. Gesellsch.*, 8e année, p. 399, 1906; 10e an., pp. 357 et 423, 1908.

LA DÉCOUVERTE EN AUSTRALIE DE L'EXEMPLAIRE DES „PRINCIPIA" QUI A SERVI À NEWTON MÊME.

PAR

J. BOSSCHA.[1]

La première partie des *Philosophiae Naturalis Principia Mathematica*, l'ouvrage renommé de NEWTON, fut présentée par son auteur à la *Royal Society* le 28 avril 1686. Comme cette société ne possédait pas les moyens pour couvrir les frais d'impression, HALLEY, dont les vives instances avaient surtout décidé NEWTON à publier ses recherches, se chargea non seulement des soins de l'impression, mais en prit encore les frais pour son compte, quoiqu'il ne fût pas riche. On a justement loué l'enthousiasme du jeune astronome, devenu depuis si célèbre, comme une preuve tant de la noblesse de son caractère que de son coup d'œil scientifique. Le livre parut en juillet 1687, mais l'édition en fut limitée et ne dépassa probablement pas 250 exemplaires, qui furent mis en vente pour le modique prix de six francs. L'intérêt qu'il suscita chez le public ne répondit nullement à ce qu'on avait droit d'en attendre. Un petit nombre seulement des contemporains étaient en état de le comprendre.

Ce n'est que dans le dernier des trois Livres, dans lesquels l'ouvrage était divisé, que l'on trouve développées les preuves de l'existence d'une attraction universelle et les vastes conclusions relatives à l'explication du mouvement des corps célestes et des marées, sujets qui devaient le plus attirer l'attention générale. C'était à dessein et pour prévenir l'opposition des gens incompétents, que NEWTON fit précéder deux parties presque purement mathématiques à la partie la plus importante et la plus attrayante de son œuvre, comme s'il avait voulu protéger les plus sublimes vérités par une double haie d'épines contre les attaques

[1]) Traduit de la revue mensuelle hollandaise *Album der Natuur*, livraison de mars 1908.

des profanes. Et à cette époque il était difficile, même pour des mathématiciens experts, de s'assimiler les deux premiers Livres, à cause de la concision et de l'allure peu ordinaire de plusieurs des démonstrations, estimées souvent peu convaincantes, ou incomplètes, parfois même inexactes. C'est ainsi que l'ouvrage fut négligé dans les premiers temps; ce qui eut cette conséquence que, lorsqu'on se fut rendu compte de la portée de la nouvelle loi de l'attraction mutuelle de tout ce que nous appelons matière, et que le besoin se fit sentir de puiser à la source même la connaissance des preuves, l'ouvrage était déjà devenu très rare. Dans l'introduction de la seconde édition, qui ne parut qu'en 1713, COTES assure qu'à cette époque les exemplaires de la première édition ne se procuraient que très difficilement et à prix d'or. BREWSTER cite le cas d'un étudiant qui dut payer le livre deux guinées et celui du docteur MOORE qui se vit obligé de le copier entièrement, pour l'avoir personnellement à sa disposition. Et maintenant, après deux siècles, il est probable que tous les exemplaires encore existants, à peu d'exceptions près, ont trouvé leur place définitive dans des bibliothèques publiques.

La découverte d'un exemplaire en Australie, parmi un lot de livres qui avaient été conservés pendant 140 ans dans une chambre des successions anglaise, était donc en elle-même un évènement; mais M. BRUCE SMITH, à Sidney, qui est devenu possesseur du livre, communique à ce sujet, dans le numéro du 2 avril 1908 de *Nature*, des renseignements qui font supposer que sa découverte constitue une pièce unique au monde. Car au verso de la couverture on lit cette note: „Les corrections faites dans ce livre sont de la main même de NEWTON. On n'a qu'à les comparer avec son manuscrit original dans l'exemplaire des *Optics* conservé à la bibliothèque de *Trinity College* à Cambridge."

M. BRUCE SMITH rapporte en outre que son exemplaire contient cinq pages d'*addenda* et de *corrigenda*, écrites en latin, et que le texte imprimé offre encore diverses corrections, même dans les figures. Il conclut sa description par un appel aux nombreux lecteurs de *Nature*, pour obtenir de ceux, qui sont en état de les lui fournir, des renseignements sur la provenance probable de son exemplaire.

Croyant pouvoir répondre de façon décisive à la demande de M. BRUCE SMITH, j'adressai à l'éditeur de *Nature* une lettre, avec l'intention de la voir publiée, comme la communication de M. BRUCE SMITH, sous la rubrique „*Letters to the Editor*". Dans ma lettre, que je m'appliquai à rendre aussi succincte que possible, j'énonçai cette thèse: „L'exemplaire

des *Principia*, actuellement en possession de M. Bruce Smith, a appartenu à Newton lui-même. Celui-ci l'a donné à son fidèle disciple N. Fatio de Duillier, qui se proposait de procurer une seconde édition des *Principia*."

C'est avec intention que je donnai la forme d'une thèse positive à une assertion qui, de fait, ne pouvait être qu'une hypothèse très probable; je voulais par là engager M. Bruce Smith à vérifier l'exactitude de mes assertions, et dans ce but j'avais ajouté de nombreux renvois aux tomes IX et X des *Œuvres complètes* de Christiaan Huygens, dont un exemplaire, offert en don par la Société Hollandaise des Sciences, devait se trouver à la Bibliothèque publique de Melbourne.

A mon désappointement, ma lettre ne parut pas dans *Nature*. Il paraît maintenant qu'elle fut envoyée à M. Bruce Smith, après une tentative infructueuse, faite en Angleterre, pour établir l'authenticité du prétendu manuscrit de Newton. En comparant l'écriture des *additions* et *corrections* (les cinq pages ajoutées à l'exemplaire) avec une reproduction authentique de l'écriture de Newton, M. Bruce Smith avait été amené à conclure qu'elles montraient une ressemblance marquée (*a distinct similarity*). Mais, pour acquérir plus de certitude, il avait envoyé au bibliothécaire de *Trinity College* à Cambridge la photographie de deux des cinq pages, afin de les comparer avec le manuscrit des *Optics* de Newton, conformément à l'indication au verso de la couverture. Mais cette expérience ne put conduire à aucun résultat, car on reconnut que le manuscrit des *Optics*, conservé à Cambridge, n'était pas de la main de Newton, mais de celle de Cotes.

Ce n'est qu'après avoir appris cet insuccès et après avoir abandonné ces recherches que M. Bruce Smith reçut ma lettre, transmise par l'éditeur de *Nature*, ce qui lui donna l'occasion d'écrire une seconde note dans le numéro de *Nature* du 3 décembre 1908. De cet article, adressé cette fois de Melbourne, il semble résulter que mon assertion a été reconnue exacte. Mais je fus de nouveau déçu. En effet, M. Bruce Smith exprime bien son étonnement de ce que quelqu'un qui habite Harlem, et dont il était certain qu'il n'avait jamais vu le livre, pût savoir que ce livre contenait des écrits de deux personnes différentes; mais il néglige absolument de mentionner quelles sont les données sur lesquelles repose ma thèse. Tout en reconnaissant que ma connaissance des additions et corrections se basait sur des faits historiques, il trouve que la „longue et savante lettre" était trop prolixe pour la reproduire.

Il me semble pourtant que les arguments que j'ai avancés en faveur de mon assertion sont bien plus importants, à un point de vue historique, que le fait, en apparence étrange mais au fond sans importance, que quelqu'un qui habite Harlem ait pu, sur un livre qu'il n'a jamais vu, donner des renseignements à un habitant de Sydney.

Mes arguments, en effet, consistent en des données que la nouvelle édition des œuvres de Huygens a fait connaître, entre autres au sujet des rapports qui ont existé entre Huygens et Newton. Ces rapports sont si peu connus, qu'aucun des précédents biographes de Huygens n'en a fait mention; pas même Harting, dont l'excellent ouvrage sur Christiaan Huygens a cependant été composé avec une scrupuleuse exactitude et beaucoup de dévouement. Voilà pourquoi je me permets de reproduire ici ce que j'ai écrit dans ma lettre à l'éditeur de *Nature*; j'en modifierai cependant un peu la forme, parce que je crois pouvoir me permettre un peu plus de développements dans cette revue. Les endroits de la nouvelle édition de Huygens, à laquelle je renvoie, sont indiqués çà et là par une simple parenthèse, contenant le numéro du tome et la page.

En 1696, une année après la mort de Huygens, un jeune Allemand, Johan Groening de Wismar en Mecklembourg, vint visiter notre pays avec l'intention d'obtenir entre autres le titre de docteur en droit. A La Haye il acheta à la vente de la bibliothèque de Huygens un exemplaire des *Principia* de Newton, dans lequel il trouva un paquet de notes manuscrites. A Groningue il promit à Jean Bernoulli, le célèbre mathématicien, depuis quelques mois nommé professeur sur la recommandation même de Huygens, de lui envoyer ces notes qui contenaient, à ce qu'il disait, une liste d'*erreurs* de Newton, rassemblées par Huygens. Bernoulli rapporta cette nouvelle à Leibniz [IX, 321, 322, notes], le plus sincère admirateur de Huygens.

Il résulte de la correspondance entre Leibniz et Bernoulli, que tous deux étaient également désireux de posséder les notes de Huygens, mais qu'ils ne réussirent pas à obtenir de Groening qu'il s'en défît avant d'avoir livré au public toutes les notes manuscrites qu'il avait trouvées dans l'exemplaire des *Principia* de la bibliothèque de Huygens. Groening les inséra comme appendice dans son livre sur l'histoire de la cycloïde, quoique cette étude n'eût aucun rapport avec les matières traitées dans ces notes. Il envoya à Leibniz, les manuscrits en même temps que son livre. Or, on sait que la correspondance laissée par

LEIBNIZ se trouve à la Bibliothèque Royale de Hanovre. Avec l'aide de l'excellent catalogue que le directeur, M. le Dr. E. BODEMANN, a publié de cette collection il ne fut pas difficile de constater que le paquet de manuscrits trouvé par GROENING est conservé dans cette bibliothèque.

Grâce à l'obligeance de M. BODEMANN, j'ai pu en prendre copie, et ainsi ces manuscrits furent reproduits complètement, avec quelques explications, dans les *Œuvres complètes de Christiaan Huygens*.

La comparaison avec l'opuscule de GROENING, dont un exemplaire s'est trouvé contenu, avec quelques autres écrits du même auteur, dans un volume appartenant à la bibliothèque d'Utrecht, apprit que dans cet ouvrage les manuscrits avaient été reproduits de la façon la plus négligente et sans aucun esprit de discernement. GROENING les a imprimés sans commentaire à la suite les uns des autres, bien qu'ils appartiennent à des époques différentes et traitent de divers sujets; de plus, il les a tous attribués à HUYGENS, bien qu'il fût évident que quelques uns d'entr'eux proviennent de NEWTON et qu'ils sont écrits par deux mains différentes.

On peut en effet les diviser en deux groupes. Dans le premier groupe on doit ranger une liste d'*additions* et de *corrections* aux *Principia* de NEWTON, écrite de la main de HUYGENS, et à laquelle une seconde liste a été ajoutée. Ce sont à mon sens ces listes qui indiquent la provenance de l'exemplaire des *Principia*, se trouvant en ce moment en possession de M. BRUCE SMITH.

L'origine de ces listes est clairement indiquée par la correspondance entre HUYGENS et NICOLAAS FATIO DE DUILLIER. Ce dernier était un citoyen de Genève, qui avait fait des études de mathématiques à Paris. Dans ses lettres à HUYGENS il fit maintes fois preuve d'un esprit mathématique subtil. Il s'était fixé à Londres comme gouverneur de jeunes gens de la noblesse anglaise et entra ainsi en relation avec des savants anglais, entre autres avec NEWTON. Il devint un des premiers et des plus fidèles adeptes de la nouvelle doctrine de NEWTON; plus tard il joua un rôle peu honorable dans la dispute bien connue, surgie entre NEWTON et LEIBNIZ au sujet de l'invention du calcul différentiel. A la fin de sa vie il se perdit dans des speculations et des pratiques superstitieuses, qui le menèrent à la prison et au pilori. Il mourut en 1751, âgé de près de quatrevingt-dix ans, oublié dans le comté de Worcester.

En 1690, FATIO acompagna deux jeunes anglais de bonne maison dans un voyage en Hollande, où il résida pendant quelque temps à Utrecht. Ce n'est que l'année suivante que FATIO eut l'occasion de rendre

visite à HUYGENS à Hofwijck. Il lui présenta une longue liste de fautes d'impression et de corrections, qu'il avait dressée au cours de sa lecture des *Principia* de NEWTON, et il la laissa entre les mains de HUYGENS (X, 146). HUYGENS renvoya la liste à FATIO (X, 209), *après en avoir pris copie*, et exprima en même temps le désir que NEWTON publiât une seconde édition de ses *Principia*, où ces corrections seraient appliquées et plusieurs points, restés obscurs, auraient pu être éclaircis. La copie de la liste de FATIO, faite par HUYGENS, est sans aucun doute la pièce écrite de sa main, qui se trouve actuellement à Hanovre et qui a été reproduite dans les œuvres de HUYGENS (X, 147—158).

HUYGENS pourvut sa copie de quelques notes à lui, qui prouvent que NEWTON avait pris connaissance du travail de FATIO. En effet, une de ces notes rapporte que HUYGENS, en faisant la copie, souligna les corrections que NEWTON avait biffées comme étant faites sans raison et à tort; trois autres indiquent les *addenda* écrits de la main même de NEWTON dans la liste de FATIO.

Les *additions* et *corrections* se rapportaient le plus souvent à des erreurs dites d'impression; mais il y en a un certain nombre qui sont bien plus importantes et indiquent entre autres quelles étaient les corrections et les amplifications, qu'un mathématicien exercé de cette époque, tel que FATIO en était certainement un, jugeait indispensables pour éclaircir quelques obscurités de la première édition des *Principia*. Mais nous nous écarterions trop loin de notre sujet si nous voulions en donner ici quelques exemples.

Un autre détail est plus important pour le but que nous nous proposons, parce qu'il établit un rapport étroit entre la liste de FATIO et un exemplaire des *Principia*, qui a appartenu personnellement à NEWTON et que celui-ci employa pour y inscrire ses propres corrections.

A sa propre liste FATIO ajouta une seconde, *qu'il dit avoir empruntée à un exemplaire des Principia qu'il tenait de* NEWTON *même*.

Or, comme M. BRUCE SMITH possède un exemplaire des *Principia* portant des corrections de la main même de NEWTON, et contenant une liste d'*additions* et de *corrections*, il n'était pas trop risqué de prétendre que l'on avait ici réunis les deux documents, si étroitement liés par leur origine historique, savoir la liste de FATIO et l'exemplaire de NEWTON, et l'on comprendra maintenant que j'aie pu avancer ma thèse dans des termes aussi positifs, sans danger de nuire à la vérité historique, car rien n'etait plus facile que de soumettre mon assertion à une épreuve décisive.

En effet, la liste des *additions* et *corrections* doit correspondre à la copie de HUYGENS, publiée dans notre édition, et qui est à la portée de tout le monde; d'autre part les corrections qui y sont indiquées comme empruntées par FATIO à l'exemplaire personnel de NEWTON doivent se retrouver dans l'exemplaire que possède M. BRUCE SMITH.

Un preuve moins péremptoire est fournie par les écritures. Aux *addenda* de NEWTON près, la liste de FATIO doit être écrite de la main de FATIO même, les autres et les notes du livre doivent être de la main de NEWTON. Dans ma lettre à l'éditeur de *Nature*, j'ai fait remarquer que les deux écritures, presque minuscules mais parfaitement lisibles, n'étaient pas sans présenter des ressemblances, mais accusaient néanmoins des différences particulières bien distinctes. C'est ainsi que FATIO avait l'habitude de faire ses *e* de la façon ordinaire d'une écriture courante. Par contre, NEWTON écrivait souvent ε, du moins en 1673. A ce propos je renvoyais à notre édition de HUYGENS, tome VII, où l'on trouve en face de la page 328 les phototypies d'une lettre de OLDENBURG, de la collection de Leyde, et d'une lettre de NEWTON, conservée par la *Royal Society* à Londres [1]).

[1]) Ces deux lettres furent copiées par phototypie d'après les pièces originales, afin d'établir d'une manière incontestable que HUYGENS ne reçut qu'une copie incomplète de la lettre que NEWTON lui avait destinée: un passage très important avait été omis. Dans sa lettre, en effet, NEWTON remercie HUYGENS pour l'envoi de son *Horologium Oscillatorium*, l'ouvrage remarquable que NEWTON recommanda plus tard au Dr. BERNTLEY, comme constituant la meilleure introduction à ses *Principia*. NEWTON loue hautement le contenu du travail de HUYGENS, qu'il dit être plein de considérations savantes et utiles. En particulier il vante les lois de la force centrifuge, et il se réjouit de ce que bientôt HUYGENS publierait un nouveau travail sur le même sujet (HUYGENS n'avait donné les lois exactes que comme thèses, sans y ajouter les démonstrations). NEWTON écrit textuellement: „On reconnaîtra que ces considérations trouveront de nombreuses applications en philosophie naturelle, en astronomie et aussi en mécanique." Il en donne ensuite une application à la force centrifuge agissant sur la lune, aussi bien dans sa révolution autour de la terre que dans celle autour du soleil, et c'est cette application qui ne fut pas rapportée à HUYGENS. Dans une note relative à cette lettre, j'ai montré qu'il est impossible d'admettre que cette omission ait été faite par OLDENBURG de son propre mouvement. On ne connaît aucun autre fait aussi grave qu'on puisse lui reprocher. On pourrait y ajouter qu' OLDENBURG n'était pas assez à la hauteur d'un pareil sujet, pour comprendre que NEWTON, en faisant cette remarque, donnait à notre compatriote trop de renseignements sur ses découvertes futures. Par contre, dans la Royal Society, OLDENBURG était journellement en rela-

Or, au sujet de la première vérification décisive, M. BRUCE SMITH se borne à dire que mes connaissances relatives aux annotations se basent sur des données historiques et, pour ce qui regarde les écritures, il reconnaît qu'elles semblent être de deux écrivains différents. Il dit textuellement: „The two sets of corrections certainly seem to have emanated „from different minds, for those notes in the margins and diagrams are „not referred to in the five pages of corrections, and those included in „the five blank pages of the volume are not carried out in the text, sug„gesting, as Dr. BOSSCHA has conjectured, that one set has been pre„pared by one person and the other by another. This fact is very sug„gestive of the double authorship of the notes and of the authenticity of „the volume, remembering that Dr. BOSSCHA has never seen the book, „and depends upon historical records for his knowledge of the notes."

Il m'est difficile d'admettre que l'on puisse parler en ces termes de la probabilité que ma thèse est exacte, sans avoir appliqué au moins un des moyens de la vérifier. Il se peut que M. BRUCE SMITH n'ait pas pu comparer les *additions* et *corrections* avec le texte imprimé des *Œuvres complètes de Christiaan Huygens*, mais dans ce cas il lui restait l'épreuve de la comparaison des corrections empruntées à l'exemplaire de NEWTON avec le livre même. Il se pourrait aussi que la liste de FATIO sur les cinq pages intercalées ne soit pas complète et que la seconde liste fasse défaut. Mais alors il était toujours possible d'établir si la première liste portait les ratures faites par NEWTON et des *addenda* de la main même de ce dernier. Car ceci du moins est établi, que M. BRUCE SMITH a reconnu la différence entre les écritures de FATIO et de NEWTON.

Je ne comprends pas bien pour quelle raison M. BRUCE SMITH, dont l'attention fut portée sur ces détails par ma lettre à *Nature*, n'a pas fait expressément mention de ces épreuves, toutes naturelles et décisives,

tion avec ROBERT HOOKE, un fanfaron, qui s'attribuait continuellement les découvertes des autres, et que ses propres compatriotes considéraient comme un homme très ambitieux et même comme un faux personnage. Immédiatement après que NEWTON eût fait connaître publiquement, pour la première fois, la loi de l'attraction universelle, HOOKE irrita et indigna au plus haut point NEWTON, en revendiquant pour lui-même l'honneur de la découverte, parce qu'autrefois il avait émis certaines hypothèses sans en fournir la moindre preuve. Je tiens donc pour éminemment probable que c'est sur l'ordre ou sur l'incitation de HOOKE, que OLDENBURG mutila la lettre de NEWTON à HUYGENS par l'omission d'une partie importante, et cette supposition se trouve énoncée également dans ma lettre à *Nature*.

ni de leur résultat. Aussi longtemps qu'il ne les a pas appliquées, ses assertions et ses conjectures ne peuvent avoir une valeur décisive pour un critique consciencieux.

Quoiqu'il en soit, au point de vue de l'histoire, souvent traitée, des diverses éditions des *Principia*, les passages de l'édition de Huygens que j'ai cités comme preuves à l'appui de mon assertion conservent toute leur importance, car ils montrent que, pas plus tard que trois ans après la publication de la première édition, Fatio conçut le projet d'une nouvelle édition, avec le consentement et même la collaboration de Newton. Même pour un ouvrage aussi célèbre il n'est guère étonnant que le besoin s'en fit sentir, à cause de nombreuses erreurs d'impression et imperfections. Et d'abord, au point de vue de l'exactitude du texte, le fait que ce n'était pas l'auteur lui-même qui s'était chargé de l'impression était une circonstance fâcheuse, d'autant plus que l'auteur demeurait à Cambridge et Halley, qui avait pris l'édition à sa charge, à Londres; d'ailleurs, Halley désirait que la publication se fît le plus vite possible. En outre, l'abondance de matières excessivement importantes, toutes nouvelles pour la plupart, qui devaient être traitées alors que l'impression était déjà commencée, avait pour conséquence qu'à chaque instant de nouveaux sujets se présentaient en quelque sorte sous la plume de l'auteur. Il y a plutôt lieu de s'étonner que malgré ces conditions désavantageuses il ait pu naître un chef-d'œuvre aussi imposant et qui de nos jours n'a pas encore été surpassé.

Il est tout naturel d'admettre que, lorsque Fatio emporta sa liste d'additions et corrections dans son voyage en Hollande, il le fit dans l'intention de rendre visite à Huygens, à qui il la montra au su de Newton. Que Newton avait pleine confiance dans l'intégrité de Huygens, nous en voyons déjà la preuve dans les lignes qui furent omises dans sa lettre à Huygens, à ce que nous supposons sous l'influence de Hooke. Le fait que Huygens et Newton eurent un entretien sur les *Principia*, pendant le séjour de Christiaan à Londres, un an avant le voyage de Fatio en Hollande, est prouvé par le *second* groupe de pièces qui, serrées par Huygens dans son exemplaire, sont tombées comme les autres entre les mains de Groening, ont été envoyées par celui-ci à Leibniz et se trouvent actuellement à la Bibliothèque Royale de Hanovre.

Ces pièces ont été reproduites dans le Tome neuvième des Œuvres complètes de Huygens (pp. 321 à 332). Elles se composent de:

1. Un court traité, de la main même de NEWTON, sur la question de savoir si un corps, lancé horizontalement et se mouvant sous l'action de la pesanteur dans un milieu opposant une résistance proportionnelle au carré de la vitesse, décrit effectivement une courbe qui a pour asymptote une droite verticale, ainsi qu'il est dit dans un scholie à la page 269 des *Principia*.

Ce traité est écrit dans le style des *Principia* et contient une *définition* (savoir celle de résistance directement et obliquement opposée), trois *propositions* et deux *scholies*. HUYGENS, en effet, n'avait pas été convaincu par la démonstration donnée dans les *Principia*. Le traité fut remis par NEWTON à HUYGENS (IX, 358), après une conversation sur ce sujet mathématique, laquelle ne les mit pas d'accord.

2. Un article incomplet sur le même sujet, également de la main de NEWTON.

3. Une remarque, écrite par Huygens, sur la deuxième proposition du traité mentionné sous 1. Elle prouve que HUYGENS n'avait pas compris l'intention de NEWTON, probablement parce qu'il fut induit en erreur par la définition de résistance obliquement opposée, laquelle était tout à fait superflue, puisque dans tout le traité il ne fut pas nécessaire d'en faire usage.

4. Une critique, écrite par HUYGENS, de la proposition XXXVII du second livre (p. 330) des *Principia*, où NEWTON arrive à cette conclusion, que la vitesse d'écoulement v de l'eau à travers une étroite ouverture dans le fond d'un vase, rempli de liquide jusqu'à une hauteur A, est exprimée par la relation $v^2 = g\,A$, lorsque g représente l'accélération due à la pesanteur; il résulterait de là, comme NEWTON le mentionne expressément, que l'eau, jaillissant verticalement avec cette vitesse, n'atteindrait que la moitié de la hauteur du niveau liquide.

HUYGENS fait remarquer avec raison que ce résultat est absurde, que la formule doit s'écrire $v^2 = 2\,g\,A$ et que la valeur de la vitesse d'écoulement ne peut se déduire que du principe suivant lequel l'eau, jaillissant avec la vitesse acquise, doit pouvoir remonter jusqu'à la hauteur d'où elle est descendue, c. à d. jusqu'au niveau de la surface libre du liquide. Le principe sur lequel HUYGENS s'appuie ainsi n'est autre que celui que nous appelons actuellement le principe de la conservation de l'énergie, et qui, dans son *Horologium Oscillatorium*, paru 16 ans plus tôt, constitua plus d'une fois la base de ses démonstrations.

Dans ces derniers temps, cédant au désir de célébrer les grands hommes de la science pour lesquels on a une certaine prédilection, le plus

souvent nationale, comme les inventeurs de tout ce qu'il possible est de déduire de leurs écrits avec quelque apparence de raison, on a accordé à Newton l'honneur d'avoir conçu le premier le principe de la conservation de l'énergie. Or, la critique de Huygens sur la 37e proposition du second livre des *Principia* suffit à elle seule pour prouver que Huygens appliqua ce principe à une époque où Newton ne le connaissait pas encore.

Harlem, février 1909.

LA LIQUÉFACTION DE L'HÉLIUM,

PAR

H. KAMERLINGH ONNES [1]).

1. *Méthode.* Comme premier pas dans la voie de la liquéfaction de l'hélium, la théorie de VAN DER WAALS indiqua la détermination des isothermes de ce gaz, en particulier aux basses températures que l'on peut atteindre au moyen d'hydrogène liquide. Connaissant ces isothermes, on peut calculer les grandeurs critiques, soit en déduisant d'abord les valeurs de a et b, comme VAN DER WAALS le fit dans sa dissertation, pour les gaz permanents de FARADAY non encore liquéfiés, soit en appliquant la loi des états correspondants. Les conditions de liquéfaction du gaz en question peuvent être déduites des grandeurs critiques, d'après les considérations de la *Comm.* n°. 23 (janvier 1896)[2]), en partant d'un autre gaz, dont la molécule contient le même nombre d'atomes et qui a été liquéfié dans un appareil déterminé. Le gaz soumis à l'expérience pourra être liquéfié par un procédé correspondant, dans un appareil semblable.

L'effet JOULE-KELVIN, qui joue un si grand rôle dans la liquéfaction des gaz dont la température critique est inférieure à la température la plus basse qu'il est possible de réaliser d'une façon permanente, peut être déduite des mêmes isothermes, du moins si l'on connaît la chaleur spécifique à l'état gazeux; et sa détermination expérimentale, bien que

---

[1]) Traduction d'une communication écrite, faite à l'Académie royale des sciences d'Amsterdam (annexe au compte rendu de la séance du 27 juin 1908). *Communications from the physical laboratory at Leiden*, n°. 108.

[2]) *Zitt. versl. d. Afd. Nat. Kon. Akad. v. Wet. Amsterdam*, janvier 1896; *Comm. fr. the physic. labor. at Leiden* n°. 23. Ces considérations ont été développées en vue de la liquéfaction statique de l'hydrogène et de l'obtention d'un bain permanent d'hydrogène liquide (*Comm.* n°. 94 *f*).

plus compliquée que celle des isothermes, constitue un contrôle important de ces mesures. Pour qu'il puisse être question d'une liquéfaction statique du gaz grâce à l'effet JOULE-KELVIN, il faut que cet effet soit un refroidissement, au moins à la temperature la plus basse qu'il est possible d'atteindre, et, comme je l'ai montré dans la communication citée tantôt, il en sera ainsi à des températures correspondantes pour des gaz contenant le même nombre d'atomes [1]) dans la molécule, tandis que dans le cas où l'on compare un gaz monoatomique avec un gaz diatomique l'avantage sera pour le premier.

Mais, lorsque le signe de l'effet JOULE-KELVIN dans des conditions déterminées est connu, la question de savoir si une expérience de liquéfaction statique du gaz réussira n'est pas encore résolue. *Théoriquement* parlant, si à une température déterminée l'effet JOULE-KELVIN permet d'obtenir un refroidissement, si faible qu'il soit, on pourra obtenir du liquide par un processus adiabatique, effectué au moyen d'un régénérateur en spirale et d'un robinet d'expansion, moyennant un refroidissement préalable du gaz à cette température Toutefois, aussi longtemps que l'on reste trop près du point d'inversion, l'effet JOULE-KELVIN est très faible; aussi les processus par lesquels on peut réellement liquéfier un gaz à l'état statique avec un appareil de cette espèce, tels que ceux que LINDE et HAMPSON ont appliqué à l'air et DEWAR à l'hydrogène, se passent-ils à une température réduite bien plus basse que celle où l'effet JOULE-KELVIN change de signe pour les petites densités, — notamment à une température réduite qui est à peu près la moitié de celle-ci —, ou plus exactement à une température un peu plus basse que le *point de* BOYLE, ce qui est la température à laquelle le produit pv passe par un minimum pour $v = \infty$. D'après le principe énoncé ci-dessus, il s'agit donc de savoir si *pratiquement* la température la plus basse dont on dispose est inférieure au point de BOYLE [2]), que l'on peut

[1]) Les points d'inversion de l'effet JOULE-KELVIN se rapportent à une quantité 0 et sont par conséquent indépendants du nombre des atomes dans la molécule. Ils répondent donc à des états correspondants, et le point d'inversion aux faibles densités se trouve à des températures correspondantes pour *tous* les gaz, pour autant qu'ils obéissent à la loi des états correspondants. C'est ce que l'on déduit aisément des considérations de la *Comm.* n°. 23.

[2]) Les points de BOYLE, aussi bien que les points d'inversion de l'effet JOULE-KELVIN pour de faibles densités, se trouvent à des températures correspondantes. Ces températures sont donc théoriquement proportionnelles. Il y a

déduire de ces isothermes, et si par conséquent l'effet JOULE-KELVIN est suffisamment intense pour fournir une quantité notable de liquide, dans un appareil déterminé et en un temps donné.

Il y a à peu près trois ans [1]) que les recherches qui préparaient la détermination des isothermes de l'hélium étaient avancées au point que cette détermination elle-même pouvait être entreprise avec fruit.

Mais la première grande difficulté consistait à obtenir une quantité suffisante de ce gaz. Heureusement, l'Office des Relations commerciales à Amsterdam, dont mon frère, M. O. KAMERLINGH ONNES, est directeur, trouva dans les sables à monazite l'article commercial le plus convenable comme matière première pour la préparation de ce gaz, et il me fournit l'occasion de me procurer de grandes quantités de cette matière, à des conditions avantageuses. Comme les sables à monazite sont peu coûteux, la préparation en grand de l'hélium pur n'était plus essentiellement qu'une question de persévérance et de soins. [2])

Ce n'est qu'en 1907 que l'on put commencer la détermination des isothermes de l'hélium.

Les résultats de ces déterminations furent fort surprenants. D'après ces résultats il était fort probable que non seulement l'effet JOULE-KELVIN donnerait lieu à un refroidissement bien net à la température de fusion de l'hydrogène, mais même il semblait qu'il serait assez intense pour permettre d'appliquer avec succès la méthode de LINDE-HAMPSON.

Or, avant la détermination des isothermes, l'échec des tentatives faites par OLSZEWSKI et DEWAR pour liquéfier l'hélium m'avait fait prévoir le contraire, et j'avais déjà sérieusement tenu compte de la possibilité d'une situation excessivement basse du point critique de l'hélium. Pour atteindre dans ces conditions les très basses températures, nécessaires e. a. pour pouvoir étendre la détermination des isothermes

avantage à rapporter les températures de liquéfaction statique au point de BOYLE plutôt qu'au point d'inversion JOULE-KELVIN, car entre ces deux températures peuvent commencer des associations ou d'autres troubles, qui se présentent aux basses températures.

[1]) Pour les cryostats voir les *Comm.* nos. 14, 51, 83, 94; pour la thermométrie les *Comm.* nos. 27, 60, 77, 93, 95, 99, 101, 102; pour les manomètres, piézomètres et la détermination des isothermes les *Comm.* nos. 44, 50, 69, 70, 71, 78, 97, 99, 100.

[2]) Même la quantité de 200 litres (et 160 l. de réserve) de gaz extrêmement pur, qui était nécessaire, ne dépassait pas ce qu'on pouvait obtenir, au prix évidemment d'un long travail.

à des températures inférieures à celles que l'on peut réaliser à l'aide d'hydrogène solide, je m'étais déjà occupé par exemple du projet d'un moteur à hélium (voir *Comm.* n°. 23), où un verre à vide, faisant fonction de piston, glisserait dans un autre faisant fontion de cylindre. Et lorsque plus tard j'observai que de l'hélium comprimé pouvait s'enfoncer dans de l'hydrogène liquide (*Comm.* n°. 96, novembre 1906), je me laissai de nouveau aisément induire en erreur, et confirmer dans mon idée d'une température critique excessivement basse.

Mais j'avais gardé la conviction que seule la détermination des isothermes déciderait comment la liquéfaction de l'hélium pourrait s'opérer. On continua donc à faire tout ce qui pouvait être utile pour profiter immédiatement d'un résultat favorable au sujet de la température critique. C'est ainsi qu'on poursuivit la construction d'une spirale régénératrice à robinet d'expansion (qui pourrait dans tous les cas servir pour un abaissement ultérieur de la température au-dessous du point d'inversion), placée dans un verre à vide, et la préparation de l'hélium pur. Peu à peu nous avions même déjà recueilli une quantité suffisante de ce gaz pour pouvoir faire une détermination de l'effet Joule-Kelvin, à l'aide d'un appareil dont le fonctionnement avait été mis à l'épreuve dans des expériences préliminaires, et effectuer des expériences d'expansion ayant quelque chance de réussir.

Tous ces préparatifs furent reconnus de la plus grande utilité, lorsque l'année dernière (*Comm.* n°. 102^{c}) les isothermes indiquèrent que la température critique de l'hélium devait être comprise entre 5° et 6° K. [1] (suivant des calculs qui seront communiqués à une autre occasion, elle aurait même pu être placée un peu plus haut, p. ex. de 0,5°), une valeur qui s'accordait avec la forte absorption de l'hélium par le charbon, aux basses températures obtenues par l'hydrogène: on se rappelle, en effet, que Dewar, se basant sur cette forte absorption, avait estimé à 8° K. environ la température critique de l'hélium. Dès lors, d'après le principe énoncé tantôt, on pouvait tenir pour possible la liquéfaction de l'hélium à l'aide d'une spirale régénératrice, malgré la contradiction avec les dernières expériences d'Olszewski, qui avait conclu à une température d'ébullition [2]) inférieure à 2° K.

[1]) Je propose d'indiquer par K (Kelvin) les degrés de température mesurés sur l'échelle absolue, pour les distinguer des degrés de l'échelle centigrade.

[2]) A moins d'admettre une valeur très élevée pour la pression critique de

Il est vrai que les isothermes ne s'étaient pas prononcées d'une façon absolument certaine. Il me semblait que les isothermes correspondant aux plus basses températures fournissaient pour la température critique une valeur plus petite que celle que l'on déduisait des isothermes plus élevées, une circonstance qui devait être attribuée à des particularités confirmées par la détermination de nouveaux points sur les isothermes. Il y avait donc tout lieu de craindre que l'hélium ne s'écartât d'une façon particulière de la loi des états correspondants, et que des isothermes plus basses encore que celles qui avaient déjà été déterminées ne donnassent une température critique plus basse encore que 5° K. Or, plus la température critique s'abaissait, plus les chances diminuaient de pouvoir liquéfier l'hélium en profitant de l'effet JOULE-KELVIN aux plus basses températures accessibles à l'aide d'hydrogène liquide (la solidification de l'hydrogène aurait entraîné de nouvelles complications). Cette crainte ne put pas non plus être dissipée par l'épreuve d'expansion que je fis il y a quelques mois, et dans laquelle je crus avoir observé un nuage de liquide (*Comm.* n°. 105, mars 1908, Postcriptum). Car en premier lieu un examen fait spécialement dans ce but pouvait apprendre si le petit nuage était suffisamment intense, et si les traces d'hydrogène que le spectroscope permettait encore de déceler étaient assez faibles pour pouvoir attacher quelque importance au phénomène. Et en second lieu le nuage était réellement très faible, ce qui pouvait bien signifier que la température critique était plus basse que nous l'avions prévu.

La question de savoir quelle serait la température critique de l'hélium restait donc des plus intéressantes. Et il était à prévoir que de toutes les façons dont on essayerait d'arriver à sa connaissance, une fois qu'on aurait achevé la détermination des isothermes, on se heurterait à de grandes difficultés.

Pour autant qu'elles consistaient dans l'installation d'un cycle d'hélium

l'hélium, ce qui est fort peu probable, cela revient pratiquement à dire que la température critique est d'environ 2°, car dans ces conditions la différence entre le point d'ébullition et le point critique ne peut atteindre que quelques dixièmes de degré.

On ne devait pas considérer comme impossible que l'hélium eût une pression critique inférieure à 1 atm. (voir § 4). Si tel était le cas, des expériences où la détente n'est poussée que jusqu'à la pression atmosphérique ne pourraient décider de la possibilité de liquéfier l'hélium. C'est pour cette raison que, dans mes expériences d'expansion, j'ai poussé l'expansion jusqu'au vide.

refroidi, — une circulation était indispensable pour additionner les effets réfrigérants obtenus avec une quantité restreinte d'hélium [1]) —, nous pouvions les vaincre en tirant parti de la peine que nous nous étions donnée depuis des années à établir, au laboratoire de Leyde, des appareils en cascade destinés à des mesures précises. Arrivé à ce point de mes réflexions, je résolus de viser directement au but et d'essayer d'obtenir la liquéfaction statique de l'hélium par une circulation autant que possible semblable à la circulation d'hydrogène.

Je me rendais parfaitement compte des difficultés que j'aurais à vaincre pour satisfaire à la fois à toutes les conditions de réussite. En effet, si le refroidissement préliminaire que l'on pouvait obtenir était à peine assez considérable pour être efficace, pour les autres circonstances qui pouvaient être réalisées les conditions n'étaient pas plus avantageuses.

Il va de soi que l'échelle à laquelle on construirait l'appareil destiné à l'expérience, calqué sur l'appareil que j'avais reconnu convenable pour l'hydrogène, ne fut pas simplement choisie plus petite, conformément à la valeur de b qui avait été estimée plus faible, mais fut même prise aussi petite que possible. La réduction de la spirale de HAMPSON ne porte aucunement atteinte à son fonctionnement; c'est ce que j'avais constaté par des expériences antérieures, et d'ailleurs, ce que OLSZEWSKI communique au sujet de l'utilité de ses petits appareils à hydrogène le prouve clairement. Mais je ne pouvais réduire l'échelle audelà d'une certaine limite, sans m'engager dans des questions de construction, au sujet desquelles l'appareil à hydrogène n'avait pas encore fourni d'expérience. On devait rester sûr que les capillaires ne se boucheraient pas, que les robinets fonctionneraient d'une façon irréprochable, que la conductibilité, le frottement etc. ne deviendraient pas gênants. Lorsque eu égard aux matériaux dont nous disposions j'eus décidé de réduire les dimensions de moitié, ceci étant l'échelle pour laquelle j'avais encore une confiance suffisante dans le fonctionnement de l'appareil, je reconnus que les dimensions du régénérateur en spirale, bien que tout aussi faibles que celles de la spirale d'OLSZEWSKI, étaient pourtant encore tellement grandes, que les dimensions des verres à vide dont on aurait besoin devaient être poussées à la limite de ce qu'il était possible d'atteindre. C'était là un point d'autant plus important, que la rupture d'un de ces verres pendant l'expérience aurait été non seulement un incident

[1]) Voir p. 296, note 1.

des plus désagréables, mais aurait fait perdre en même temps le fruit d'un labeur de plusieurs mois.

En dehors des difficultés apportées par le liquéfacteur d'hélium même, l'installation du reste du cycle qui devait le contenir en introduisait bien d'autres encore.

Le gaz devait être amené à une haute pression par le compresseur et mis en circulation avec une grande rapidité. Toute impureté devait être évitée et les espaces à remplir de gaz à haute pression devaient avoir une capacité assez faible, pour ne s'emparer que d'une partie de la quantité d'hélium disponible, déja faible en elle-même.

Le seul compresseur dont il pouvait être question était le compresseur de CAILLETET modifié, décrit dans les *Comm.* n°s. 14 (déc. 1894) et 54 (janv. 1900), un compresseur à mercure, spécialement destiné à des gaz purs et précieux, qui avait déjà servi pour la compression de l'hélium dans les expériences d'expansion du mois de mars dernier (*Comm.* n°. 105). [1])

Le fait qu'il ne pouvait supporter plus de 100 atm., qui m'avait paru autrefois désavantageux pour le cas où il s'agirait d'opérer sur l'hélium, ne pouvait plus être considéré comme un inconvénient, dépuis que la détermination des isothermes avait appris que, bien qu'en comprimant l'hélium au-dessus de 100 atm. on augmente considérablement la pression aux basses températures, la densité du gaz ne varie cependant pas beaucoup. Aussi n'avais-je pas dépassé 100 atm. dans mes expériences d'expansion. Les hautes pressions appliquées par DEWAR et OLSZEWSKI dans leurs expériences d'expansion ont été certainement désavantageuses, parce qu'elles nécessitaient l'emploi d'une tube d'expansion plus étroit. Et pour ce qui regarde l'établissement de la circulation dont il s'agit en ce moment, si l'on estime la pression critique de l'hélium à 7 ou 5 atm. [2]), suivant que l'on attribue à b la moitié ou le tiers de la valeur pour l'hydrogène, d'après la loi des états correspondants

[1]) Tout comme lorsque je m'en servis pour obtenir un bain permanent d'oxygène liquide (achevé en 1894, *Comm.* n°. 14), il était dans le cycle le plus avancé, et il m'a bien récompensé de toute la peine que je me suis donnée à le construire, surtout en 1888, lorsque j'étudiai le problème de déverser de l'oxygène liquide dans un vase ouvert, à l'aide du cycle d'éthylène.

[2]) A ce moment je ne connaissais pas encore les résultats de la détermination de l'isotherme — 259° de l'hélium (*Comm.* n°. 102); ces résultats semblent indiquer une valeur plus petite.

une pression d'une centaine d'atmosphères dans la spirale régénératrice peut être considérée comme suffisante.

Mais pendant longtemps nous avons cru devoir considérer comme un grave inconvénient que le compresseur, conjugué au compresseur auxiliaire, pouvait faire circuler au maximum 1400 litres de gaz par heure, mesurés à la température ordinaire, ce qui n'est que $^1/_{15}$ du déplacement dans la circulation d'hydrogène. Ce n'est que lorsqu'on eut effectué avec ce dernier gaz des expériences donnant encore de l'hydrogène liquéfié, alors que le refroidissement préalable du gaz avait été obtenu en faisant évaporer de l'air non pas sous pression réduite (donc à —205°), mais sous pression ordinaire (donc à —190°), et qu'en outre le fonctionnement du compresseur d'hydrogène était quatre fois plus lent que d'habitude, que l'on put admettre que la circulation réalisée serait suffisante par accumuler de l'hélium liquide.

Quant à la capacité des compresseurs des appareils auxiliaires et des conduites, où la pression pendant le fonctionnement serait la même que dans la spirale régénératrice, elle était assez petite pour permettre d'opérer avec une quantité de 200 litres.

Une telle quantité d'hélium pur, avec en plus une quantité de réserve, pouvait être à ma disposition à assez bref délai. [1])

Une autre difficulté, également grande mais de toute autre nature que la précédente, résidait dans le fait que les moyens dont je disposais ne me permettaient pas d'entretenir le fonctionnement à la fois de la circulation d'hydrogène et de la circulation d'hélium. Il est vrai que les deux circulations sont installées en vue d'un usage non seulement continu, mais même simultané, moyennant un service suffisant, mais dans une première expérience on ne pouvait guère songer à veiller en même temps sur la circulation de l'hélium et sur celle de l'hydrogène, dont le service requiert évidemment une grande habitude. [2]) Le jour où

[1]) Le succès n'était possible que par l'application de la méthode du cycle; c'est ce qui est rendu évident par le fait, que l'hélium avait passé 20 fois par le robinet avant que la liquéfaction se manifestât; d'ailleurs, le labeur considérable que l'on aurait dû dépenser pour préparer une quantité d'hélium pur 20 fois plus grande aurait été augmenté dans le même rapport, c. à. d. qu'il serait devenu trop grand.

[2]) Maintenant que les grandes difficultés d'une première liquéfaction ont été surmontées, il sera possible de faire fonctionner les deux cycles simultanément; mais il s'agira néanmoins de savoir comment il sera possible de faire suffire le service du laboratoire à toutes les exigences imposées par l'extension de son champ de recherches.

l'épreuve avec l'hélium serait faite, il fallait donc préparer d'avance une provision d'hydrogène, suffisante pour satisfaire aux besoins du refroidissement pendant toute la durée de l'expérience avec l'hélium. C'est encore une fois en se basant sur la loi des états correspondants que l'on put évaluer approximativement la durée de l'expérience et la quantité nécessaire d'hydrogène liquide. [1]) Les nombres ainsi obtenus restaient encore en deçà de la limite au-delà de laquelle il aurait été à déconseiller de faire l'expérience de la façon projetée; mais le résultat apprit combien nous étions près de cette limite.

Après toutes ces considérations, il restait encore à se demander si l'on avait suffisamment tenu compte, dans la préparation, de tout ce qui pouvait se présenter dans le cours de l'expérience. C'était donc avec une véritable satisfaction que je vis que le calcul des points déterminés en dernier lieu sur l'isotherme de — 259°, peu de temps avant d'entreprendre l'expérience, confirma que le *point de* BOYLE était effectivement un peu supérieur à cette limite inférieure de refroidissement préliminaire; la base de l'expérience était au moins exacte.

En l'effectuant j'ai tiré parti de divers moyens dont DEWAR nous a appris à profiter. Si j'ai déjà exposé précédemment (*Comm.*, suppl. n°. 9, févr. 1904) la grande importance de tout ce que ce savant a fait dans le domaine des basses températures en général, j'aime à reconnaître ici que ses découvertes géniales l'emploi de verres à vide argentés, la liquéfaction de l'hydrogène, l'absorption des gaz par le charbon à basse température, ont eu, à côté de la théorie de VAN DER WAALS, une part importante dans la liquéfaction de l'hélium.

2. *Description des appareils.* L'installation complète est représentée sur la planche V. Ainsi que je viens de le dire, dans la construction du liquéfacteur d'hélium (Pl. VI et VII), j'ai imité autant que possible, conformément aux principes développés dans la *Comm.* n°. 23, le modèle du liquéfacteur d'hydrogène décrit précédemment (*Comm.* n°. 94 *f*, mai 1906); je renvoie donc en premier lieu à cette description. Il y avait une difficulté particulière à maintenir au bon niveau, dans le réfrigé-

[1]) Le cycle d'hydrogène n'est pas seulement arrangé de telle façon que le même hydrogène pur puisse circuler et être liquéfié à raison de 4 litres par heure, pendant un temps aussi long qu'on le désire; il fournit aussi le moyen de préparer de grandes quantités d'hydrogène extrêmement pur, qui peut être extrait de l'appareil à l'état liquide à raison de 4 litres par heure.

rant, l'hydrogène qui, bouillant sous une pression de 6 cm. de mercure, devait refroidir l'hélium comprimé jusqu'à 15° K. (un peu au-dessus du triple-point de l'hydrogène). Voici de quelle façon elle fut surmontée.

L'hydrogène liquide n'est pas transvasé directement des bouteilles à provision dans le réfrigérant, mais transporté d'abord dans une éprouvette *Ga*, d'une façon qui a déjà été décrite et qui se comprend sans autre explication par la simple inspection de la figure de la *Comm.* n°. 94 *f* et du n°. 103, pl. I fig. 4. Cette éprouvette est un verre à vide non argenté, placé dans un verre argenté *Gb*, contenant de l'air liquide, où l'on a enlevé le dépôt d'argent de part et d'autre suivant une bande verticale, ce qui permet de suivre la surface libre de l'hydrogène dans l'éprouvette. C'est de cette éprouvette à vide que l'hydrogène liquide est siphoné dans le réfrigérant à hydrogène, à travers un robinet de réglage *P*. Afin de s'assurer si la surface libre du liquide dans le réfrigérant est à bonne hauteur, on a soudé au tube, qui amène l'hélium comprimé et possédant la température initiale de — 190°, à la hauteur du niveau du liquide le réservoir en maillechort N_1 d'un thermomètre à hélium, relié par un capillaire d'acier N_2 (comme dans la *Comm.* n°. 27, mai 1896) à un réservoir N_4 avec tige N_3. La quantité d'hélium et la pression ont été réglées de telle manière, que le mercure vient tout en haut de la tige, lorsque le réservoir thermométrique est entièrement plongé dans de l'hydrogène liquide à 15° K., de sorte qu'une baisse du niveau est immédiatement indiquée par un descente du mercure. C'est au même but que servent deux aiguilles thermoélectriques constantan-fer (voir *Comm.* n°. 89, nov. 1903 et n°. 95 *a*, juin 1906) dont l'une est placée au fond, tandis que l'autre est soudée au tube spiral, à la même hauteur que le réservoir thermométrique. Il est vrai que par un défaut dans le fonctionnement ces deux aiguilles n'ont pas servi à l'indication du niveau dans l'expérience du 10 juillet. L'hydrogène évaporé contribue, dans le régénérateur *Db*, à épargner de l'air liquide pour le refroidissement préalable de l'hélium comprimé, et est reçu dans le grand cylindre de la pompe conjuguée à chlorure de méthyle (*Comm.* n°. 14, déc. 1894), qui sert d'ordinaire à la circulation du chlorure de méthyle dans la cascade pour l'obtention de l'air liquide; après avoir été recueilli au-dessus d'huile et filtré sur du charbon, il retourne au réservoir d'hydrogène (*Comm.* n°. 94 *f*), d'où le compresseur d'hydrogène le refoule de nouveau dans le cylindre à provision.

Pour remplir la circulation d'hélium, le gaz pur passe des cylindres R_1 (Pl. VI), où il est conservé, dans une cloche à gaz flottant sur l'huile (comp. *Comm.* n°. 94 *f*), mise en communication avec l'espace où l'hélium se détend en sortant du robinet, un cylindre en maillechort qui reçoit la partie supérieure du verre à vide *Ea*. Le gaz du réservoir, et plus tard l'hélium froid qui s'écoule après avoir baigné la spirale du régénérateur *A*, et dont la basse température est mise à profit pour épargner de l'air liquide dans le refroidissement préalable de l'hélium comprimé, sont enlevés par le compresseur auxiliaire *V*, pour être recueillis dans le compresseur *Q* à piston de mercure (*Comm.* n°. 54). Celui-ci (pl. VI et VII) lance le gaz à travers la conduite:

a. par un tube *Ca*, dont l'extrémité inférieure est refroidie bien au-dessous du point de congélation de l'eau par les vapeurs d'air liquide, tandis que l'extrémité supérieure reste à la température ordinaire. L'hélium y abandonne toute son humidité.

b. par un tube bifurqué à travers deux réfrigérants (*Da* et *Db*); dans l'un le gaz est refroidi par l'hydrogène qui s'écoule, dans l'autre par l'hélium qui est enlevé; après quoi les deux portions de gaz refroidies se réunissent.

c. par un tube *Cb*, rempli de charbon calciné et évacué, plongé dans de l'air liquide. Ce tube retient les traces d'air qui auraient pu être introduites dans le gaz pendant la circulation.

d. par un réfrigérant B_3 baigné d'air liquide, qui refroidit le couvercle des espaces recevant l'hydrogène et l'hélium.

e. par un réfrigérant B_2, où il est refroidi par les vapeurs d'hydrogène liquéfié.

f. par le réfrigérant B_1, placé dans l'hydrogène liquide, bouillant sous une pression de 6 cm. de mercure; c'est dans ce réfrigérant que l'hélium comprimé est refroidi jusqu'à 15° K.

g. et d'ici dans la spirale régénératrice *A*, à quadruple enroulement comme dans l'appareil de Hampson pour la liquéfaction de l'air et dans le liquéfacteur de la *Comm.* n°. 94 *f*.

Enfin le gaz se détend par le robinet M_1; dans le cas où ce robinet laisserait passer trop de gaz, celui-ci pourrait s'échapper par un tube de sûreté. Lorsque la température est suffisamment basse pour qu'il s'écoule de l'hélium liquide, celui-ci se rassemble au fond du verre à vide *Ed*, qui est transparent jusqu'à la hauteur du robinet et argenté au-dessus.

L'hélium gazeux qui s'échappe peut être remis en circulation par le compresseur, ou refoulé dans les cylindres à provision R_2.

A quelque distance au-dessous du robinet d'expansion M_1 se trouve le réservoir en maillechort Th_1 d'un thermomètre à hélium; il est soudé à un capillaire en acier Th_2, qui est à son tour relié à un réservoir manométrique Th_4 avec tige Th_3. Si le ménisque mercuriel est installé de telle façon qu'à 15° K. il occupe l'extrémité inférieure de cette tige, celle ci est assez longue pour que le mercure ne passe pas dans le capillaire par abaissement de la température.

La circulation contient plusieurs dispositifs servant à diverses opérations. Citons en particulier un récipient auxiliaire *Z*, rempli de charbon calciné et évacué, qui est refroidi par de l'air liquide lorsqu'on l'emploie. Lorsque tout l'appareil a été rempli de gaz pur, on met le tube à charbon *Ch*, qui appartient au liquéfacteur, hors de service (en fermant *M* et 9), et on laisse le gaz circuler par la dérivation *Z* (en ouvrant 11 et 8), afin d'enlever les dernières traces d'air qui auraient pu rester dans le compresseur et les conduites.

Il me reste encore à décrire comment on a fait en sorte que l'hélium liquide puisse être observé. La partie inférieure, transparente, du verre à vide est protégée par une couche d'hydrogène liquide. Le deuxième verre à vide *Eb*, qui devra contenir ce liquide, forme avec le premier un espace clos, et on l'a construit de telle sorte qu'on puisse l'évacuer au préalable et le remplir d'hydrogène gazeux pur, ce qui est nécessaire si l'on veut que plus tard l'hydrogène liquide reste absolument clair. Cet hydrogène liquide est de nouveau introduit dans cet espace, de la façon décrite dans les *Comm.* n°. 94 *f* et n°. 103 pl. I fig. 4; l'hydrogène évaporé se dirige par *Hg* vers le réservoir d'hydrogène. Le verre à hydrogène est enveloppé d'un verre à vide *Ec* contenant de l'air liquide, et celui-ci est entouré à son tour d'un vase Ed_1, contenant de l'alcool chauffé par circulation. [1])

Grâce à ces artifices et au haut degré de pureté de l'hélium, nous avons pu obtenir qu'à la fin de l'expérience, après 5 heures, l'appareil était encore entièrement transparent. La protection par l'hydrogène liquide était nécessaire pour ramener à un minimum l'évaporation de l'hélium, malgré l'absence du dépôt protecteur d'argent sur le verre à vide. Celui-ci était rétréci à la partie inférieure, et le réservoir du thermomètre à hélium n'était pas placé au fond, en vue du cas où la quantité

[1]) M. O. KESSELRING, souffleur de verre au laboratoire, m'a fort obligé en fabriquant tous les verres à vide, avec tout le soin qu'ils exigeaient.

de liquide formée serait excessivement petite. Le verre était rendu transparent jusqu'au robinet pour le cas où il ne se formerait qu'un nuage, et aussi pour que, dans le cas où le liquide se formerait en abondance, on ne risquât pas de remplir toute la partie inférieure sans qu'on s'en aperçût. Cette dernière circonstance s'est effectivement présentée pendant quelque temps, et on ne s'en serait pas aperçu si vite, si l'argenture des parois avait été plus étendue. Seulement, quand le verre n'est pas argenté, l'hélium reçoit beaucoup plus de chaleur, et sans la couche protectrice d'hydrogène liquide l'hélium liquide formé aurait pu se volatiliser immédiatement.

3. *L'hélium.* Le gaz fut extrait de la monazite (§ 1) par chauffage, détoné par l'oxygène et refroidi dans l'air liquide. Puis on opéra une combustion en le faisant passer sur l'oxyde de cuivre, après quoi on le purifia d'oxygène et des traces d'autres gaz de même volatilité en le refroidissant dans de l'hydrogène liquide. On le comprima ensuite de nouveau et on le fit passer sur du charbon, d'abord à la température de l'air liquide, puis à la température de l'hydrogène liquide; ces opérations furent répétées jusqu'à ce que le gaz absorbé par le charbon et recueilli ensuite séparément ne contenait plus d'impuretés en quantité notable.

4. *L'expérience.* Le 9 juillet la quantité d'air liquide déjà disponible avait été augmentée [1]) jusqu'à être de 75 litres; tous les appareils avaient été examinés au point de vue de leur étanchéité; ils furent évacués, et remplis de gaz pur. Le 10 juillet, à $5^3/_4$ h. du matin, on commença à préparer l'hydrogène liquide, dont 20 litres, recueillis dans des verres à vide argentés (voir *Comm.* n°. 94 *f*) étaient prêts à 1 h 30 m. Entretemps l'appareil à hélium fut évacué, sous chauffage du tube à charbon qui en fait partie, puis ce tube fut fermé et le gaz contenu dans le reste du circuit fut privé de ses dernières traces d'air, en le faisant passer à travers la dérivation, sur du charbon placé dans l'air liquide. La circulation d'hydrogène de l'appareil à hélium fut reliée au réservoir à hydrogène et à la pompe pneumatique, qui avait encore rendu service le jour d'avant, comme pompe à chlorure de méthyle, dans la préparation de

---

[1]) Par la cascade d'évaporateurs régénérateurs (voir *Comm.* n°. 94 *f* XIII et *Suppl.* n°. 18*a*.

l'air liquide; toute cette circulation fut évacuée, pour autant que cela n'avait pas encore été fait, et remplie d'hydrogène pur. En même temps on évacua les espaces des verres à vide qui devaient être remplis d'une couche protectrice d'hydrogène liquide, et on les remplit d'hydrogène pur; enfin on régla les thermomètres et les couples thermoélectriques.

A 1h 30m on commença à refroidir et à remplir les récipients qui, renfermant de l'air liquide, protègent les récipients devant contenir de l'hydrogène liquide; on s'y prit avec des précautions telles que tout était bien transparent quand c'était mis en place. A 2h 30m on commença à refroidir l'éprouvette à vide et le réfrigérant à hydrogène du liquéfacteur d'hélium, à l'aide d'hydrogène liquide conduit par un réfrigérant qui était plongé dans de l'air liquide. A 3h un des couples thermoélectriques accusait que la température du réfrigérant était descendue à —180°. L'hydrogène liquide fut alors introduit dans le verre de protection et, après quelques retards causés par des incidents sans importance, on put commencer à 4h20m à transvaser l'hydrogène liquide dans l'éprouvette à vide et dans le réfrigérant à hydrogène.

En même temps l'hélium fut mis en circulation à travers le liquéfacteur. La pression sous laquelle l'hydrogène s'évaporait fut abaissée graduellement jusqu'à 6 cm., où elle resta à partir de 5h 20m. Le niveau du liquide dans le réfrigérant fut continuellement réglé d'après l'indication du thermomètre indicateur de niveau et la lecture à l'eprouvette, et on ajouta de l'hydrogène liquide (*Hydr. a*, *Hydr. b*, Pl. VI) et de l'air liquide partout où c'était nécessaire (*a*, *b*, *c*, *d*, Pl. VI). Entretemps la pression de l'hélium fut lentement élevée dans la spirale, et de 5h 35m à 6h 35m elle monta de 80 à 100 atm.

Au commencement, l'abaissement du thermomètre à hélium, qui indiquait la température au-dessous du robinet d'expansion, était si lent que nous craignions qu'il ne fût hors d'usage, ce qui eût été d'autant plus fâcheux que précisément le couple thermoélectrique or-argent, qui devait servir à indiquer la même température, venait de présenter une irrégularité. Mais après une longue attente on put enfin constater une première baisse, encore insignifiante, de température, qui alla d'ailleurs croissant. Ce n'est qu'à 6h 35m, lorsqu'on produisit une expansion plus active, qui fit baisser la pression dans la spirale de 95 à 40 atm., qu'on constata que le thermomètre descendait au-dessous de la température de l'hydrogène. Dans les détentes suivantes, de plus en plus rapides, on observa chaque fois des tendances de la température à atteindre des

valeurs plus basses, surtout lorsque la pression n'était pas trop élevée. C'est ainsi qu'à un certain moment nous évaluions la température à 6° K.

Lorsqu'enfin notre dernière bouteille d'hydrogène liquide fut reliée à l'appareil, nous n'avions constaté qu'un peu d'agitation dans le voisinage du robinet. Dans une vive expansion à partir de 100 atm., le thermomètre indiqua même un échauffement, ce qui nous engagea à abaisser dans la suite la pression à 75 atm. Tandis qu'il n'y avait rien à observer dans l'espace à hélium, le thermomètre, qui indiquait un peu moins de 5° K., commença à se maintenir constant d'une façon remarquable. Un nouvel essai d'expansion plus vive à 100 atm. produisit de nouveau une hausse de la température, qui revint ensuite au même point fixe.

Suivant une remarque de M. le Prof. SCHREINEMAKERS, qui assistait à cette partie de l'expérience, c'était comme si le thermomètre était plongé dans un liquide. Et tel était le cas en effet. En construisant l'appareil (voir § 3) nous avions tenu compte de la possibilité d'un remplissage rapide de l'appareil, où l'augmentation du liquide passerait inaperçue. Or, la première apparition du liquide échappa en effet à notre attention. Il se peut que la première surface liquide se soit formée près du réservoir thermométrique, ce qui peut avoir augmenté encore la difficulté de l'observation de cette surface, qui peut déjà être difficile une première fois. Quoi qu'il en soit, nous pûmes plus tard observer nettement un creusement de la surface liquide par le souffle de l'expansion et une élévation du niveau par augmentation de la quantité de liquide lorsque l'expansion devint plus rapide; cela continua même lorsque la pression fut descendue jusqu'à 8 atm. La pression critique dépasse donc une atmosphère. Si elle avait été plus faible, l'appareil aurait pu se remplir du coup de liquide sous une pression plus grande que la pression critique, [en se réchauffant ce liquide aurait passé d'une manière continue à l'état gazeux], et il aurait alors fallu abaisser la pression au-dessous d'une atmosphère, pour voir un ménisque apparaître quelque part au milieu de la masse; cela ne s'est pas présenté maintenant.

La surface liquide fut rendue très nette en y faisant réfléchir de la lumière venant par en-dessous, et il n'y avait pas à s'y tromper, car on la voyait parfaitement traversée par les deux fils de l'aiguille thermoélectrique.

Il était alors 7h 30m. Une fois que nous eûmes aperçu la surface, nous ne l'avons plus perdue de vue. Elle se dessinait contre la paroi de

verre, fine comme le tranchant d'un couteau. M. le Prof. Kuenen, qui arriva à ce moment, fit immédiatement observer que le liquide avait tout à fait un aspect comme s'il était presque à la température critique. La façon particulière dont l'hélium se présentait pouvait en effet se comparer le mieux avec le ménisque d'anhydride carbonique dans un tube de Cagniard de la Tour p. ex. Mais ici le tube avait une largeur de 5 cm. On pouvait parfaitement comparer entr'elles les trois surfaces liquides dans leurs verres respectifs; la différence entre l'hydrogène et l'hélium était frappante.

Lorsque la surface du liquide fut descendue au point qu'il restait encore environ 60 cm^3. d'hélium liquide, — il s'en était donc formé bien plus —, le gaz contenu dans le réservoir à hélium fut enlevé à la pompe et l'on recueillit séparément le gaz provenant de l'évaporation du liquide. Pendant l'expérience, la pureté de ce gaz fut déjà contrôlée par une détermination de densité (2,01), qui fut confirmée plus tard par une épreuve de détonation par addition de gaz tonnant et par un minutieux examen spectroscopique.

A 8h 30m le liquide était réduit par évaporation à 10 cm^3. environ; nous avons examiné alors si l'hélium pouvait se solidifier par évaporation sous pression réduite. Tel ne fut pas le cas, même lorsque la pression fut descendue à 2,3 cm. Il ne fut pas possible d'établir rapidement une bonne communication avec la grande pompe d'exhaustion, qui permet de produire un vide de 2 mm.; cette expérience devra donc être reprise une autre fois. Cependant, quoique la communication établie fût défectueuse, la pression fut certainement amenée au-dessous de 1 cm., et il n'est pas improbable qu'elle ait atteint 7 mm.

A 9h 40m il ne restait plus que 2 cm^3. d'hélium liquide. Alors on cessa le travail. Non seulement les appareils avaient été chargés à l'extrême limite pendant l'expérience et sa préparation, mais tous ceux qui m'avaient aidé avaient donné tout ce qu'ils pouvaient. Sans leur persévérance et sans leur parfaite collaboration, les divers points du programme n'auraient pas pû être exécutés d'une façon aussi irréprochable, et cet assaut livré à l'hélium n'aurait pas eu ce plein succès. [1])

[1]) J'adresse ici encore une fois mes sincères remercîments à M. G. F. Flim, chef du service technique du laboratoire cryogène, qui m'a parfaitement secondé dans la direction des opérations et des constructions.

5. *Expériences de contrôle.* Le gaz qui avait servi à l'expérience fut rassemblé en trois portions et comprimé dans les cylindres. La portion *A* était celle qui restait la dernière dans l'appareil. La portion *B* provenait de l'évaporation d'une certaine quantité d'hélium liquide. La portion *C* contenait le reste de tout ce qui avait été mis en circulation. Toutes ces portions ensemble formaient la même quantité que celle avec laquelle on avait commencé. Toutes trois furent soumises à une épreuve de détonation, par addition de gaz tonnant et d'un excès d'oxygène ; on ne put pas déceler d'hydrogène. On trouva comme densité, par une seule détermination ($O = 16$), $A = 2,04$, $B = 1,99$, $C = 2,02$.

Le spectre du gaz employé dans l'expérience, introduit dans un tube sans électrodes fermé par du mercure, et privé préalablement d'humidité et de vapeurs grasses par un refroidissement à la température de l'air liquide, répondit (le spectre du capillaire fut seul examiné) à la description, donnée par M. Collie, du spectre de l'hélium contenant une trace d'hydrogène et de vapeur mercurielle.

L'examen spectroscopique apprit que la portion distillée *C* aussi bien que la portion *B* étaient un peu plus pures que le gaz primitif. Pour la dernière portion l'augmentation du degré du vide accentuait le raies de l'hydrogène, pour la première les raies de l'hélium disparaissaient en dernier lieu. L'hydrogène enlevé à la portion *B* devait se trouver dans *A*. Par absorption au moyen de charbon on enleva en tout à cette portion *A* 8 cm³. d'hydrogène. Cela correspondrait à une différence de 0.004 % dans le titre d'hydrogène avant et après l'expérience.

Afin de se faire une idée de la quantité d'hydrogène contenue dans ces trois échantillons d'hélium, on a comparé leurs spectres avec celui d'un autre échantillon qui ne devait pas contenir beaucoup plus de 0,005 % d'hydrogène, à en juger d'après les quantités de ce gaz qui étaient absorbées, les dernières fois que, dans les opérations de la purification, on faisait passer le gaz comprimé sur du charbon, à la température de l'hydrogène liquide; on les compara aussi, d'ailleurs, avec le spectre d'un échantillon d'hélium, auquel on avait ajouté 0,1 % d'hydrogène.

Le gaz employé pour l'expérience ne différait pas beaucoup de celui qui servit de comparaison, et où la raie rouge de l'hydrogène et la raie de l'hélium disparaissaient en même temps aux vides les plus élevés; il semblait être toutefois un peu moins pur, parce qu'aux vides élevés la raie rouge de l'hydrogène l'emportait sur la raie de l'hélium. Dans les

divers spectres, on ne voyait pas la raie *C* de l'hydrogène lorsque la pression était de 32 mm.; et l'intensité de la raie *F* était 0,01 de celle de la raie *He* 5016; à 12—16 mm. *C* était faible par rapport à *He* 6677 et *F* faible par rapport à *He* 5016. Le rapport des intensités variait, d'après les appréciations, de 0,01 à 0,3. Par contre, dans le mélange à 0,1 % H^2, la raie *C* avait déjà à 32 mm. la même intensité que *He* 6677, *F* les 0,3 de l'intensité de *He* 5016, et les rapports restaient les mêmes (un peu moins pour *C*, un peu plus pour *F*) à 16 mm.

Malgré toutes les précautions, on constata quelques fois que les raies de l'hydrogène augmentaient d'intensité durant la détermination; en passant à des pressions plus basses les déterminations devenaient donc incertaines. Aussi ces comparaisons sont-elles fort défectueuses; une étude spéciale devrait d'ailleurs apprendre comment il est possible de déterminer quantitativement, à l'aide du spectroscope, des traces d'hydrogène dans l'hélium. Pour le moment, les observations que je viens de communiquer, mises en rapport avec la différence de titre trouvée tantôt entre *B* et *C* et le gaz primitif, suffisent peut-être à prouver que les teneurs n'ont pas notablement dépassé 0,004 % et 0,008 %.

D'ailleurs, on pouvait être certain d'avance que l'hélium employé devait être très pur, puisqu'on n'a pas constaté le moindre accroc dans le fonctionnement du robinet d'expansion, et qu'on n'a pas observé le moindre trouble dans les deux derniers centimètres cubes de liquide.

Nous avons contrôlé l'exactitude du thermomètre à hélium en déterminant le point d'ébullition de l'oxygène, pour lequel nous avons trouvé 89° K. au lieu de 90° K. On ne doit toutefois pas perdre de vue que le thermomètre n'était pas construit en vue d'une pareille détermination, et qu'à la température beaucoup plus basse de l'hélium liquide la précision relative était beaucoup plus grande. [1])

6. *Propriétés de l'hélium.* Malgré quelques différences importantes, les propriétés de l'hélium s'accordent d'une façon frappante avec l'idée que Dewar s'en était faite en 1902, en se basant sur certaines hypothèses, et qu'il développa dans son allocution présidentielle à la Royal Society. Nous avons déjà fait observer la faible action capillaire. Comme

[1]) Dans ces expériences j'ai été heureux de trouver des assistants dévoués dans M. le Dr. Keesom et M. H. Filippo; ce dernier a aussi beaucoup contribué à la préparation de l'hélium pur.

point d'ébullition nous avons trouvé 4,3° au thermomètre à hélium à volume constant, où la pression était de 1 atm. à 20° K. Cette température devra encore être corrigée à l'aide de l'équation d'état de l'hélium, pour être ramenée à l'échelle absolue. Si *a* augmente par abaissement de température, il n'est pas impossible que la correction atteigne quelques dixièmes de degré, de sorte que le point d'ébullition est probablement 4,5° K. en nombre rond.

La pression au triple-point est certainement inférieure à 1 cm., peut-être même inférieure à 7 mm. En appliquant la loi des états correspondants, on trouve que la température correspondant à cette pression est d'environ 3° K. A cette température le liquide est encore parfaitement mobile. Supposant que l'hélium se conduise comme le pentane, on pourrait le refroidir jusqu'à 1° K. avant qu'il devienne visqueux, pour se solidifier à une température plus basse encore. Quelle sera l'étendue du domaine des basses températures et des vides élevés qui vient ainsi d'être ouvert, voilà une question encore à examiner.

L'hélium liquide a une très faible densité, savoir 0,15. Elle conduit à une valeur de *b* bien plus grande que celle que l'on peut déduire des isothermes, depuis que les derniers points des isothermes de —252°,72 et —258°,82 (voir § 1) ont été déterminés, et qui est provisoirement 0,0007 environ. La valeur de *b* qui résulte de l'état liquide est à peu près le double de celle que nous nous attendions à trouver, et que M. KEESOM et moi nous avions admise dans nos calculs relatifs à des mélanges d'hélium et d'hydrogène.

La grande valeur de *b* fournit immédiatement une petite valeur pour la pression critique, qui est probablement voisine de 2 ou 3 atm., et est particulièrement basse en comparaison de la pression critique des autres substances. Si l'on soumet donc l'hélium aux pressions les plus fortes qu'il soit possible d'atteindre, les pressions „réduites" sont bien plus élevées qu'il n'est possible de les réaliser avec n'importe quelle autre substance. Ce que l'on obtient à ce point de vue en exerçant sur l'hélium une pression de 5000 atmosphères dépasse encore ce que l'on obtiendrait p.ex. en soumettant l'anhydride carbonique à une pression de 100.000 atm.

Au point d'ébullition le rapport de la densité de la vapeur à celle du liquide est environ 1 : 11, ce qui indiquerait une température critique à peine supérieure à 5° K. et une pression critique un peu plus forte que 2,3 atm.

Mais pour être fixé au sujet de ces grandeurs, et avant que nous puissions en déduire des conséquences, il faut que de nouvelles mesures et de nouveaux calculs aient été faits.

Je me contenterai de communiquer encore une valeur provisoire de a, savoir 0,00005. Lorsqu'en 1873 VAN DER WAALS se demanda s'il y aurait un a pour l'hydrogène, ce n'est sans doute qu'après mûre réflexion qu'il en vint à conclure que cette grandeur devait exister, bien qu'elle fût probablement très petite. Il faut que la matière manifeste toujours une attraction, tel était l'argument qu'il faisait valoir, et le hasard a voulu qu'il ait répété ces paroles a propos de l'hélium, quelques jours avant la liquéfaction de ce gaz (à la séance de l'Académie des sciences d'Amsterdam du 27 juin 1908). La valeur de a ainsi trouvée caractérise le degré le plus faible de cette attraction de la matière, attraction qui se manifeste néanmoins encore nettement par la condensation de l'hélium sous forme de liquide.

SUR LA DURÉE DES AVERSES À BATAVIA,

PAR

J. P. VAN DER STOK.

1. Depuis le commencement de l'année 1866, on a fait à l'observatoire de Batavia des observations horaires de grandeurs météorologiques, entre autres de la chute de pluie, et en ce moment on dispose d'une série d'observations relatives à une période de 40 années, comprenant au moins 25 000 heures de pluies, réparties sur environ 8200 averses.

Dans les climats peu favorables à ce genre d'observations, il est difficile d'observer jour et nuit, et les appareils enregistreurs sont sujets à de nombreuses interruptions dans leur fonctionnement; la série en question peut donc être considérée comme un matériel de recherches unique en son genre.

Le but de la présente étude est d'examiner la répartition des averses de diverses durées et d'appliquer les formules de fréquence appropriées.

Comme heure de pluie nous considérons chaque heure pendant laquelle il est tombé un peu de pluie, ne fût-ce que 0,1 mm.; la durée d'une averse est définie comme le nombre d'heures consécutives pendant lesquelles il est tombé de la pluie; une averse de 10 heures ne signifie donc pas que pendant ces 10 heures il a plu sans discontinuer, mais que pendant ce temps il ne s'est pas passé une heure sans qu'il tombât de la pluie.

Comme dans les dix premières années on n'a pas fait d'observations le dimanche, le nombre d'heures d'observation, en janvier p. ex., n'est pas égal à

$$40 . 31 . 24 = 29760$$

mais

$$(40 . 31 - 44)\, 24 = 28704.$$

Le tableau I donne un aperçu du résultat de cet examen.

Tableau I. Averses à Batavia, 1866—1905.

	Nombre d'heures	Nombre d'heures de pluie	Pourcent. des heures de pluie	Nombres d'averses	Durée moyenne des averses en heures	Nombre moyen d'averses par jour
Janvier......	28704	4456	15.5	1367	3.26	1.14
Février......	26136	4565	17.5	1251	3.65	1.15
Mars.........	28680	3026	10.5	939	3.22	0.79
Avril........	27792	1704	6.1	664	2.57	0.57
Mai..........	28680	1138	4.0	428	2.66	0.36
Juin.........	27768	1222	4.4	405	3.02	0.34
Juillet......	28728	924	3.2	341	2.71	0.28
Août.........	28680	516	1.8	212	2.43	0.18
Septembre....	27768	897	3.2	324	2.77	0.28
Octobre......	28704	1219	4.2	480	2.54	0.49
Novembre.....	27768	2039	7.3	709	2.88	0.61
Décembre.....	28704	3372	11.7	1071	3.15	0.90
Année entière	338112	25078	7.42	8190	3.06	0.58

Mais pour un phénomène aussi capricieux et aussi variable que la chute de pluie, des valeurs moyennes ne donnent qu'une image fort imparfaite des circonstances, et l'on peut même se demander s'il est bien permis de tenir compte, dans l'évaluation des moyennes, de certaines chutes particulièrement abondantes ou de certaines averses de durée particulièrement longue, parce qu'une seule de ces averses est en état de modifier notablement la moyenne fournie par une longue série d'observations, au point que la signification que l'on attribue à ces valeurs moyennes se perd complètement.

Aussi les fréquences inscrites dans le tableau II donnent-elles une idée non seulement plus parfaite, mais aussi plus exacte du phénomène que les moyennes du tableau I.

Cet aperçu du tableau II apprend du premier coup d'oeil qu'il se produit en avril un changement presque brusque des conditions météorologiques, par lequel la probabilité des averses de durée relativement longue est notablement diminuée. Dans les mois suivants cette probabilité va de nouveau en augmentant, mais au mois d'août les circonstances sont semblables à celles du mois d'avril.

Tableau II.

Fréquences de la durée des averses à Batavia, 1866—1905.

Durée en heures	Janv.	Févr.	Mars	Avril	Mai	Juin	Juil.	Août	Sept	Oct.	Nov.	Déc.
1	417	357	277	220	137	112	115	80	89	152	221	316
2	321	263	254	185	121	115	89	55	96	154	193	273
3	206	203	138	110	71	55	62	36	65	86	126	175
4	130	126	89	59	38	46	26	16	32	30	52	111
5	81	77	59	43	26	33	13	10	12	27	33	64
6	51	60	45	17	10	14	13	7	11	13	34	33
7	51	43	23	14	12	9	7	4	6	10	12	25
8	33	29	13	12	6	7	10	3	5	—	13	20
9	17	22	13	3	2	6	2	—	3	2	9	14
10	16	20	5	1	2	2	1	1	2	—	3	8
11	10	14	5	—	2	2	—	—	1	3	5	9
12	9	6	5	—	1	—	—	—	—	1	2	4
13	4	9	2	—	—	2	1	—	1	1	—	4
14	5	6	2	—	—	1	2	—	1	—	1	—
15	4	2	1	—	—	—	—	—	—	—	3	5
16	6	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	3
17	1	3	1	—	—	—	—	—	—	—	1	—
18	—	4	2	—	—	—	—	—	—	—	—	1
19	1	1	1	—	—	—	—	—	—	—	—	1
20	1	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1
21	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1
22	—	—	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—
23	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1	—
24	1	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1
25	1	1	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—
26	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1
27	—	—	—	—	—	1	—	—	—	—	—	—
28	—	—	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—
29	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
30	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
31	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
32	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1
33	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
100	—	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
109	—	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
147	—	—	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Total	1367	1251	939	664	428	405	311	212	324	479	709	1071

Le phénomène de la chute des pluies, considéré dans son ensemble, présente donc une variation annuelle, caractérisée par deux périodicités: la première, simple, se manifeste nettement dans le pourcentage des heures de pluie (tabl. I, col. 3); la seconde, double et offrant un minimum en avril et en août, s'observe dans la moyenne durée des averses en heures (tabl. I, col. 5). En outre, on voit d'après le tableau II que des averses de 24 heures consécutives sont rares (14 cas sur 8190), mais que l'on a constaté exceptionnellement, en février et mars, des averses de 100, 109 et même 147 heures.

2. A côté de la représentation numérique des circonstances météorologiques, telle qu'elle est donnée par le tableau II, la représentation analytique a aussi sa raison d'être; les constantes fournies par le calcul font souvent apparaître, dans la courbe de répartition, des particularités que ne trahissent ni la représentation numérique, ni la représentation graphique; d'ailleurs, ces constantes peuvent être considérées comme la mesure quantitative des ces particularités.

Si l'on reste fidèle au principe, d'après lequel la détermination des constantes doit être basée sur le calcul de moyennes ordinaires de divers ordres, le nombre de constantes à introduire doit être limité dans le cas de fréquences, comme celles dont il est question ici. Car l'introduction d'une nouvelle constante entraîne le calcul d'une moyenne d'ordre supérieur, et, lorsqu'il se présente des écarts aussi considérables que dans le cas de la chute de pluie, ce seraient bientôt ces écarts qui domineraient dans ces moyennes d'ordre élevé.

Voilà pourquoi il n'est pas recommandable d'introduire plus de deux constantes dans les formules, de sorte qu'on doit se contenter des moyennes de premier et de second ordre. Eu égard à ce qui a été remarqué au § 1 au sujet d'une périodicité simple et double dans la variation annuelle, on peut du reste s'attendre à ce que ce nombre de moyennes soit suffisant pour la détermination de la loi des répartitions.

La formule qui vient la première en ligne de compte, c'est celle connue comme type III des expressions données par Pearson.

Comme on considère toutes les heures de pluie, à l'exclusion de celles où il n'y a pas eu de chute de pluie, il faut, lorsqu'on prend la durée zéro comme origine, que la fonction cherchée s'annulle pour $x = 0$, s'élève très rapidement et puis décroisse graduellement sans limite déterminée. Dans ce cas le type III de Pearson prend la forme

$$u = \mathfrak{A}\, e^{-mx}\, x^p. \tag{1}$$

Si l'on y pose

$$mx = z,$$

l'expression pour la moyenne du n^e ordre devient:

$$\mu_n = \frac{\mathfrak{A}}{m^{p+n+1}} \int_0^\infty e^{-z}\, z^{p+n}\, dz,$$

de sorte que

$$\mu_0 = \frac{\mathfrak{A}}{m^{p+1}} \int_0^\infty e^{-z} z^p\, dz = \frac{\mathfrak{A}\,\Gamma(p+1)}{m^{p+1}} = 1;$$

on en déduit pour les deux constantes m et p les valeurs suivantes:

$$m = \frac{\mu_1}{\mu_2 - \mu_1{}^2} \text{ et } p + 1 = \frac{\mu_1{}^2}{\mu_2 - \mu_1{}^2}. \tag{2}$$

La grandeur $\mathfrak{A}$, déterminée par la condition que l'aire de la courbe soit égale à l'unité, ne doit pas être considérée comme une constante caractéristique de la courbe.

Si l'on applique ces formules aux fréquences du tableau II, on trouve les valeurs suivantes:

Tableau III. Constantes de la formule de PEARSON, Type III.

	$\mathfrak{A}$	m	p
Janvier	0.3249	0.357	0.163
Février	0.3073	0.365	0.273
Mars	0.3483	0.400	0 227
Avril	0.6441	0.854	1.194
Mai	0.5575	0.731	0.941
Juin	0.3921	0.486	0.466
Juillet	0.4863	0.600	0.625
Août	0.6829	0.832	1.022
Septembre	0.5044	0.677	0.876
Octobre	0.5413	0.648	0.646
Novembre	0.4129	0.491	0.413
Décembre	0 3344	0.359	0.131

Dans le calcul des moyennes on a tenu compte de ce que la durée d'une averse de 3 heures par exemple ne doit pas être considérée, comme la plupart des autres grandeurs, comme comprise entre 2,5 h. et 3,5 h., mais comme une durée moyenne de 2,5 h., puisque toute transgression des 3 heures ferait passer l'averse dans la catégorie de celles de 4 heures. D'autre part, pour février et mars on n'a pas tenu compte des durées excessives de 100 heures et plus.

3. Une seconde formule applicable à ce cas est le développement en série que j'ai donné antérieurement [1]); eu égard à la condition que la fonction doit disparaître pour $x = 0$, elle devient:

$$u = \Sigma A'_n \psi'_{n+1} \tag{3}$$

où

$$\psi'_{n+1} = e^{-x} T_{n+1}$$

$$T_{n+1} = xT'_n = x^{n+1} - \frac{n(n+1)!}{n!} x_n + \frac{n(n-1)}{2!} \cdot \frac{(n+1)!}{(n-1)!} x^{n-1} -$$
$$- \ldots (-1)^n (n+1)!\, x;$$

et si l'on représente par

$$\mu_n = \int_0 u x^n \, dx$$

la moyenne du n_e ordre, on a:

$$A'_n = \frac{\mu_n}{0!(n+1)!n!} - \frac{\mu_{n-1}}{1!n!(n-1)!} + \frac{\mu_{n-2}}{2!(n-1)!(n-2!} \cdots \frac{(-1)^n}{n!}. \tag{4}$$

On peut introduire un changement convenable de l'échelle en multipliant la formule (3) par le facteur h, et remplaçant ensuite x partout par xh; ensuite, dans la form. (4), μ_n doit alors être remplacé par $\mu_n h^n$.

$$A'_0 = \mu_0 = 1$$
$$A'_1 = \frac{\mu_1 h}{2!1!} - \mu_0 = \frac{\mu_1 h}{2} - 1$$
$$A'_2 = \frac{\mu_2 h_2}{3!2!} - \frac{\mu h}{2!1!} + \frac{1}{2!} \text{ etc.}$$

Comme, dans l'emploi de ces formules, la fonction, — donc aussi ses intégrales —, prend de grandes valeurs, tandis que les valeurs des coefficients A deviennent très petites, il est avantageux de diviser la

[1]) Ces *Archives*, (2), 13, 405, 1908; form. 20 et suiv.

fonction par $(n+1)!$ et de multiplier les coefficients A par la même expression. De sorte que:

$$u = \Sigma A_n \psi_{n+1}$$
$$A_n = A'_n (n+1)!$$
$$(\iota + 1)! \psi_{n+1} = \psi'_{n+1}$$
$$A_0 = 1$$
$$A_1 = \mu_1 h - 2$$
$$A_2 = \frac{\mu_2 h^2}{2!} - \frac{3\mu_1 h}{1!} + 3$$
$$A_3 = \frac{\mu_3 h^3}{3!} - \frac{4\mu_2 h^2}{2!} + \frac{6\mu_1 h}{1!} - 4 \text{ etc.}$$

Pour déterminer la constante h on doit poser:

$$A_1 = 0$$

d'où résulte:

$$h = \frac{2}{\mu_1}$$

et

$$A_2 = \frac{2\mu_2}{\mu_1^{\,2}} - 3 = \frac{2\mu_2 - 3\mu_1^{\,2}}{\mu_1^{\,2}}.$$

Le tableau IV fait connaître les valeurs des deux constantes h et A_2, calculées d'après cette formule.

Tableau IV.

Constantes de la formule sous forme de série.

	h	A_2
Janvier	0.613	0.7206
Février	0.573	0.5714
Mars	0.651	0.6292
Avril	0.778	—0.0893
Mai	0.752	0.0297
Juin	0.662	0.3640
Juillet	0.738	0.2301
Août	0.823	—0.0119
Septembre	0.722	0.0652
Octobre	0.787	0.2154
Novembre	0.694	0.4148
Décembre	0.635	0.7669

Les deux formules donnent une bonne idée des différences caractéristiques entre les courbes de fréquence relatives aux divers mois, notamment de la transition brusque en avril, de la similitude d'avril et d'août, ainsi que de l'allure à double périodicité annuelle du phénomène.

Si, par analogie avec ce que l'on fait d'ordinaire pour de courbes de probabilité, on qualifie de normale la courbe que l'on obtient, si dans la formule de Pearson on pose $p = 1$, ou $A_2 = 0$ dans le développement en série, en quel cas les deux formules prennent la forme

$$u = Ae^{-xh}x,$$

on voit par les tableaux III et IV que pendant la période du mousson d'est, c. à d. d'avril à septembre inclusivement, la courbe se rapproche de la normale; en avril, mai, août et septembre la courbe est presque normale; par contre, juin et juillet s'écartent assez notablement de ce type simple.

On ne retrouve *pas* de particularité analogue dans la *chute* de pluie aux mêmes mois à Batavia; on la retrouve bien pour quelques autres endroits de Java, plus directement exposés à l'influence du mousson du sud-est, tels que Tjilatjap, où l'on observe après le mois d'avril une augmentation assez forte de la chute de pluie, avec production d'un maximum secondaire. C'est dans la période du mousson d'ouest qu'à Batavia l'écart de la normale est le plus grand.

4. Les fréquences mensuelles ne se prêtent pas bien à une vérification de ces formules, à cause de la grandeur des irrégularités qui existent dans ces fréquences; voilà pourquoi toutes les fréquences de la période avril à novembre ont été réunies et ramenées à un total de 1000, de façon à faire disparaître les cas extrêmes (tableau V).

Ce sont les nombres de la troisième colonne, donnant la somme des fréquences entre x et 0, qui doivent servir à contrôler les valeurs de

$$\int_0^x u\,dx,$$

calculées au moyen des formules.

Comme constantes des formules on trouve

$$h = 0,9141 \qquad \mathfrak{A} = 0,5366$$
$$A^2 = 0,6429 \qquad m = 0,5576$$
$$p = 0,2222.$$

Tableau V.

Fréquences de la durée des averses, d'avril à novembre.

Durée en heures	I	II	III
1	1126	316	316
2	1008	283	599
3	611	172	771
4	299	84	855
5	197	55	910
6	119	34	944
7	74	21	965
8	56	16	981
9	27	8	989
10	12	3	992
11	13	4	996
12	4	1	997
13	5	1	998
14	5	1	999
15	3	1	1000
16	—		
17	1		
18	—		
19	—		
20	—		
21	—		
22	—		
23	1		
Total	3561	1000	

Pour la formule en série, l'intégration de la fonction entre les limites x et 0 ne présente aucune difficulté; il résulte de l'équation différentielle de la fonction ψ que:

$$B_{n+1} = \int_0^x \psi_{n+1}\, dx = -\frac{x^2 e^{-x}}{(n+1)!} \cdot \frac{1}{n} \frac{dT'_n}{dx}.$$

Si l'on introduit le facteur h, on trouve:

$$B_1 = 1 - (1 + xh)\, e^{-xh}$$

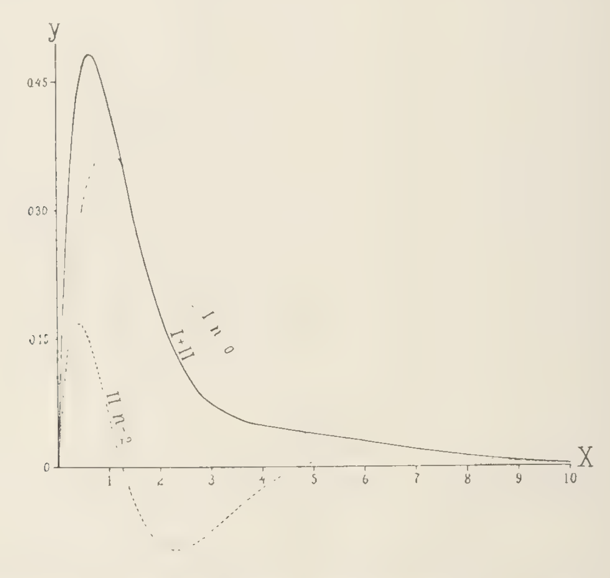
$$B_2 = -\frac{x^2 h^2}{2!} e^{-xh}$$

$$B_3 = -\frac{x^3 h^3}{3!} e^{-xh} - B_2$$

$$B_4 = -\frac{x^4 h^4}{4!} e^{-xh} - 2\, B_3 - B_2 \text{ etc.}$$

On trouve des valeurs de ces intégrales dans le tableau VIII, tandis que les valeurs correspondantes de la fonction sont consignées dans le tableau VII.

La figure suivante représente comment une courbe de fréquence, représentée par les fonctions ψ, est construite au moyen de ses deux composantes, pour le cas où h et A_2 sont tous deux égaux à l'unité; d'après les valeurs des constantes mentionnées ci-dessus, ce cas ne s'écarte pas beaucoup des fréquences, traitées ici, de la durée des averses à Batavia, pendant la période du mousson d'est.



L'intégration, entre des limites déterminées, de la formule (1), type III, n'est pas commode.

En substituant

$$m x = z$$

et développant on trouve:

$$\int_0^z u dz = \frac{\mathfrak{A}}{m^{p+1}} \frac{z^{p+1}}{p+1} \left[1 - \frac{p+1}{p+2} z + \frac{p+1}{p+3} \frac{z^2}{2!} - \text{etc.} \right]$$

Déjà pour des valeurs de z plus grandes que 3 cette forme n'est plus d'aucun usage, à cause de sa faible convergence.

Dans le Compendium de SCHLÖMILCH, 2e éd., p. 261, on trouve indiquée au chapitre: „Unvollständige Gammafunctionen" la voie pour mettre cette série sous la forme suivante, beaucoup plus fortement convergente:

$$\mathfrak{A} \int_0^x e^{-mx} x^p dx = 1 - \frac{\mathfrak{A} e^{-x}}{m^{p+1}} \left[x^p - \frac{p}{\lambda} \left\{ 1 - \frac{a_1}{x+1} + \frac{a_2}{(x+1)(x+2)} - \text{etc.} \right\} \right]$$

où, dans notre cas, $\lambda = 1 - p = 0{,}7778$ et

$a_1 = \lambda = 0{,}7778$ $\qquad$ $a_3 = \lambda^3 + \lambda = 1{,}2484$

$a_2 = \lambda^2 = 0{,}6050$ $\qquad$ $a_4 = \lambda^4 + 4\lambda^2 - \lambda = 2{,}0082$

$a_5 = \lambda^5 + 10\lambda^3 - 5\lambda^2 + 8\lambda = 8{,}1881.$

Les résultats de cet examen sont donnés par le tableau VI.

Tableau VI.

	Observé.	Calculé. Série.			Calculé	Observé — calculé	
		A_0B_0	A_2B_2	Somme	Type III	Série	Type III
1	316	232.7	74.9	307.6	321.9	8	— 6
2	599	545.4	67.5	612.9	581.3	—14	18
3	771	758.9	13.4	772.3	746.5	— 1	24
4	855	879.7	—24.3	855.4	848.2	0	7
5	910	941.0	—36.4	904.6	909.8	5	0
6	944	973.1	—33.2	939.9	946.7	4	— 3
7	965	987.7	—24.8	962.9	968.6	2	— 4
8	981	994.5	—16.5	978.0	981.6	3	— 1
9	989	997.5	—10.1	987.4	989.2	2	0
10	992	998.9	— 5.9	993.0	993.7	— 1	— 2
11	996	999.5	— 3.3	996.2	996.3	0	0
12	997	999.8	— 1.8	998.0	997.9	— 1	— 1
13	998	999.9	— 0.93	999.0	998.8	— 1	— 1
14	999	999.96	— 0.48	999.48	999.28	0	0
15	1000	999.98	— 0.24	999.74	999.58	0	0

Tableau VII. Valeurs de la fonction ψ_{n+1}.

x	$n=0$	$n=1$	$n=2$	$n=3$	$n=4$
0.0	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
0.1	0.0905	—0.0860	0.0816	—0.0774	0.0732
0.2	0.1638	—0.1474	0.1321	—0.1097	0.1046
0.3	0.2223	—0.1889	0.1589	**—0.1320**	**0.1079**
0.4	0.2681	—0.2145	**0.1680**	—0.1280	0.0937
0.5	0.3033	—0.2275	0.1643	—0.1121	0.0697
0.6	0.3293	**—0.2305**	0.1515	—0.0892	0.0412
0.7	0.3476	—0.2260	0.1327	—0.0628	0.0121
0.8	0.3595	—0.2157	0.1102	—0.0355	—0.0151
0.9	0.3659	—0.2013	0.0860	—0.0090	—0.0388
1.0	**0.3679**	—0.1839	0.0613	0.0153	—0.0583
1.1	0.3662	—0.1648	0.0372	0.0368	—0.0731
1.2	0.3614	—0.1446	0.0145	0.0549	—0.0834
1.3	0.3543	—0.1240	—0.0065	0.0696	—0.0894
1.4	0.3452	—0.1036	—0.0253	0.0800	**—0.0916**
1.5	0.3347	—0.0837	—0.0418	0.0889	—0.0905
1.6	0.3230	—0.0646	—0.0560	0.0939	—0.0866
1.7	0.3106	—0.0466	—0.0678	**0.0962**	—0.0805
1.8	0.2975	—0.0298	—0.0774	0.0961	—0.0728
1.9	0.2842	—0.0142	—0.0848	0.0940	—0.0638
2.0	0.2707	0.0000	—0.0902	0.0902	—0.0541
2.1	0.2572	0.0129	—0.0939	0.0851	—0.0429
2.2	0.2438	0.0244	—0.0959	0.0789	—0.0340
2.3	0.2306	0.0344	**—0.0965**	0 0719	—0.0241
2.4	0.2178	0.0436	—0.0958	0.0645	—0.0147
2.5	0.2052	0.0513	—0.0941	0.0566	—0.0059
2.6	0.1931	0.0579	—0.0914	0.0487	0.0022
2.7	0.1815	0.0635	—0.0880	0.0409	0.0100
2.8	0.1703	0.0681	—0.0840	0.0332	0.0159
2.9	0.1596	0.0718	—0.0795	0.0257	0.0215
3.0	0.1494	0.0747	—0.0747	0.0187	0.0261
3.1	0.1397	0.0768	—0.0696	0.0121	0.0300
3.2	0.1304	0.0783	—0.0644	0.0059	0.0329
3.3	0.1217	0.0791	—0.0590	0.0003	0.0352
3.4	0.1135	**0.0794**	—0.0537	—0.0048	0.0366
3.5	0.1057	0.0793	—0.0484	—0.0094	0.0375
3.6	0.0984	0.0787	—0.0433	—0.0134	**0.0377**
3.7	0.0915	0.0778	—0.0383	—0.0169	0.0375
3.8	0.0850	0.0765	—0.0334	—0.0199	0.0368
3.9	0.0789	0.0750	—0.0288	—0.0217	0.0356
4.0	0.0733	0.0733	—0.0244	—0.0244	0.0342
4.1	0.0680	0.0714	—0.0203	—0.0260	0.0325
4.2	0.0630	0.0693	—0.0164	—0.0273	0.0306
4.3	0.0584	0.0671	—0.0127	—0.0281	0.0285
4.4	0.0540	0.0648	—0 0094	—0.0287	0.0263
4.5	0.0500	0.0625	—0.0063	**—0.0289**	0.0242
4.6	0.0462	0.0601	—0.0034	—0.0289	0.0217
4.7	0.0428	0.0577	—0.0008	—0.0286	0.0194
4.8	0.0395	0.0553	0.0016	—0.0281	0.0171
4.9	0.0365	0.0529	0.0037	—0.0275	0.0148

Tableau VII (suite).

x	$n=0$	$n=1$	$n=2$	$n=3$	$n=4$
5.0	0.0337	0.0506	0.0056	—0.0266	0.0126
5.1	0.0311	0.0482	0.0073	—0.0257	0.0106
5.2	0.0287	0.0459	0.0088	—0.0247	0.0086
5.3	0.0265	0.0437	0.0101	—0.0236	0.0067
5.4	0.0244	0.0415	0.0112	—0.0224	0.0049
5.5	0.0225	0.0393	0.0122	—0.0212	0.0033
5.6	0.0207	0.0373	0.0130	—0.0199	0.0018
5.7	0.0191	0.0353	0.0136	—0.0187	0.0004
5.8	0.0176	0.0334	0.0142	—0.0174	—0.0009
5.9	0.0162	0.0315	0.0146	—0.0161	—0.0020
6.0	0.0149	0.0298	0.0149	—0.0149	—0.0030
6.5	0.0098	0.0220	**0.0151**	—0.0091	—0.0063
7.0	0.0064	0.0160	0.0138	—0.0045	**—0.0074**
7.5	0.0042	0.0114	0.0119	—0.0012	—0.0070
8.0	0.0027	0.0081	0.0098	0.0008	—0.0059
8.5	0.0017	0.0056	0.0079	0.0022	—0.0045
9.0	0.0011	0.0039	0.0061	0.0026	—0.0031
9.5	0.0007	0.0027	0.0047	**0.0027**	—0.0020
10.0	0.0005	0.0018	0.0035	0.0026	—0.0011
10.5	0.0003	0.0012	0.0026	0.0023	—0.0004
11.0	0.0002	0.0008	0.0019	0.0019	0.0000
11.5	0.0001	0.0006	0.0013	0.0016	0.0003
12.0	0.0001	0.0004	0.0010	0.0013	0.0004
12.5	0.0000	0.0002	0.0007	0.0010	**0.0005**
13.0	—	0.0002	0.0005	0.0008	0.0005
13.5	—	0.0001	0.0003	0.0006	0.0004
14.0	—	0.0001	0.0002	0.0004	0.0004
14.5	—	0.0001	0.0002	0.0003	0.0003
15.0	—	0.0000	0.0001	0.0002	0.0003
15.5	—	—	0.0001	0.0002	0.0002
16.0	—	—	0.0001	0.0001	0.0002
16.5	—	—	0.0000	0.0001	0.0001
17.0	—	—	—	0.0001	0.0001
17.5	—	—	—	0.0000	0.0001
18.0	—	—	—	—	0.0001
18.5	—	—	—	—	0.0000

Tableau VIII. Valeurs des intégrales B_{n+1}.

x	$n=0$	$n=1$	$n=2$	$n=3$	$n=4$
0.0	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
0.1	0.0047	—0.0045	0.0044	—0.0042	0.0041
0.2	0.0175	—0.0164	0 0153	—0.0143	0.0133
0.3	0.0369	—0.0333	0.0300	—0.0269	0.0241
0.4	0.0616	—0.0536	0.0465	—0.0400	0.0343
0.5	0.0902	—0.0758	0.0632	—0.0521	0.0425
0.6	0.1219	—0.0988	0.0790	—0.0622	0.0481
0.7	0.1558	—0.1217	0.0933	—0.0699	**0.0507**
0.8	0.1912	—0.1438	0.1054	—0.0748	0.0505
0.9	0.2275	—0.1647	0.1153	**—0.0770**	0.0478
1.0	0.2642	—0.1839	0.1226	—0.0766	0.0429
1.1	0.3010	—0.2014	0.1276	—0.0740	0.0363
1.2	0.3374	—0.2169	0.1301	—0.0694	0.0285
1.3	0.3732	—0.2303	**0.1305**	—0.0631	0.0198
1.4	0.4082	—0.2417	0.1289	—0.0556	0.0107
1.5	0.4422	—0.2510	0.1255	—0.0471	0.0016
1.6	0.4751	—0.2584	0.1206	—0.0379	—0.0073
1.7	0.5068	—0.2640	0.1144	—0.0284	—0.0157
1.8	0.5372	—0.2678	0.1071	—0.0188	—0.0234
1.9	0.5663	—0.2700	0.0990	—0.0092	—0.0302
2.0	0.5940	**—0.2707**	0.0902	0.0000	—0.0361
2.1	0.6204	—0.2700	0.0810	0.0088	—0.0410
2.2	0.6454	—0.2681	0.0715	0.0170	—0.0449
2.3	0.6692	—0.2652	0.0619	0.0245	—0.0478
2.4	0.6915	—0.2613	0.0523	0.0314	—0.0498
2.5	0.7127	—0.2565	0.0428	0.0374	—0.0508
2.6	0.7326	—0.2511	0.0335	0.0427	**—0.0509**
2.7	0.7513	—0.2450	0.0245	0.0472	—0.0504
2.8	0.7689	—0.2384	0.0159	0.0509	—0.0491
2.9	0.7854	—0.2314	0.0077	0.0538	—0.0472
3.0	0.8009	—0.2240	0.0000	0.0560	—0.0448
3.1	0.8153	—0.2165	—0.0072	0.0575	—0.0420
3.2	0.8288	—0.2087	—0.0139	0.0584	—0.0389
3.3	0.8414	—0.2008	—0.0201	**0.0587**	—0.0354
3.4	0.8532	—0.1929	—0.0257	0.0585	—0.0318
3.5	0.8641	—0.1850	—0.0308	0.0578	—0.0281
3.6	0.8743	—0.1771	—0.0354	0.0567	—0.0244
3.7	0.8838	—0.1692	—0.0395	0.0551	—0.0206
3.8	0.8926	—0.1615	—0.0431	0.0533	—0.0169
3.9	0.9008	—0.1539	—0.0462	0.0512	—0.0133
4.0	0.9084	—0.1465	—0.0488	0.0488	—0.0098
4.1	0.9155	—0.1393	—0.0511	0.0463	—0.0064
4.2	0.9220	—0.1323	—0.0529	0.0437	—0.0033
4.3	0.9281	—0.1255	—0.0544	0.0409	—0.0003
4.4	0.9337	—0.1188	—0.0555	0.0380	0.0024
4.5	0.9389	—0.1125	—0.0563	0.0352	0.0049
4.6	0.9437	—0.1064	—0.0567	0.0323	0.0072
4.7	0.9482	—0.1005	—0.0569	0.0294	0.0093
4.8	0.9523	—0.0948	**—0.0569**	0.0266	0.0111
4.9	0.9561	—0.0894	—0.0566	0.0238	0.0127

Tableau VIII (suite).

x	$n=0$	$n=1$	$n=2$	$n=3$	$n=4$
5.0	0.9596	—0.0842	—0.0562	0.0211	0.0140
5.1	0.9628	—0.0793	—0.0555	0.0184	0.0151
5.2	0.9658	—0 0746	—0.0547	0.0159	0.0162
5.3	0.9686	—0.0701	—0.0538	0.0135	0.0169
5.4	0.9711	—0.0659	—0.0527	0.0112	0.0175
5.5	0.9734	—0.0618	—0.0515	0.0090	0.0179
5.6	0.9756	—0.0580	—0.0503	0.0070	0.0182
5.7	0.9776	—0.0544	—0.0489	0.0050	0.0183
5.8	0.9794	—0.0509	—0.0475	0.0032	0.0182
5.9	0.9811	—0.0477	—0.0461	0.0016	0.0181
6.0	0.9827	—0.0446	—0.0446	0.0000	0.0178
6.5	0.9887	—0.0318	—0.0371	—0.0060	0.0154
7.0	0.9927	—0.0223	—0.0298	—0.0093	0.0119
7.5	0.9953	—0.0156	—0.0233	—0.0107	0.0083
8.0	0.9970	—0.0107	—0.0179	—0.0107	0.0050
8.5	0.9981	—0.0074	—0.0135	—0.0100	0.0024
9.0	0.9988	—0.0050	—0.0100	—0.0088	0.0005
9.5	0.9992	—0.0034	—0.0073	—0.0074	—0.0008
10.0	0.9995	—0.0023	—0.0053	—0.0061	—0.0015
10.5	0.9997	—0.0015	—0.0038	—0.0048	—0.0019
11.0	0.9998	—0.0010	—0.0027	—0.0038	—0.0020
11.5	0.9999	—0.0007	—0.0019	—0.0029	—0.0019
12.0	0.9999	—0.0004	—0.0013	—0.0022	—0.0017
12.5	1.0000	—0.0003	—0.0009	—0.0017	—0.0015
13.0	—	—0.0002	—0.0006	—0.0012	—0.0012
13.5	—	—0.0001	—0.0004	—0.0009	—0.0010
14.0	—	—0.0001	—0.0003	—0.0007	—0.0008
14.5	—	—0.0001	—0.0002	—0.0005	—0.0007
15.0	—	0.0000	—0.0001	—0.0003	—0.0005
15.5	—	—	—0.0001	—0.0002	—0.0004
16.0	—	—	—0.0001	—0.0002	—0.0003
16.5	—	—	—0.0000	—0.0001	—0.0002
17.0	—	—	—	—0.0001	—0.0002
17.5	—	—	—	—0.0001	—0.0001
18.0	—	—	—	0.0000	—0.0001
18.5	—	—	—	—	—0.0001
19.0	—	—	—	—	—0.0000

LES FRÉQUENCES DES MOYENNES DU JOUR DE LA NÉBULOSITÉ À BATAVIA,

PAR

J. P. VAN DER STOK.

1. Depuis 1880 l'observatoire de Batavia a publié des observations horaires du degré de nébulosité du ciel, qui ont permis de se faire, sous forme de fréquences (tableau I), une idée nette de la répartition de ce facteur important pour la connaissance d'un climat.

Ce tableau apprend au premier coup d'oeil que, tandis que les climats septentrionaux sont caractérisés par de nombreux cas de ciels complètement couverts, aussi bien que de ciels absolument sereins (surtout en avril et septembre), ces cas extrêmes sont rares à Batavia.

Une fois seulement en 26 ans, sur environ 9500 cas observés, on a constaté que le ciel est resté sans nuages pendant une journée entière, et les cas de ciel absolument couvert n'atteignent, pour toute l'année, pas encore 1,5 % du nombre total d'observations, et même en plein mousson d'ouest le nombre relatif de ces cas dépasse à peine 4 %.

Le tableau I apprend ensuite que, malgré le grand nombre d'observations, il y a encore d'assez grandes irrégularités dans les séries mensuelles, et les sommes annuelles prouvent clairement que, là où on a affaire à des séries de fréquences de caractères différents, l'addition de ces grandeurs hétérogènes n'est pas permise et peut conduire aux écarts les plus étranges, qui ne sont pas du tout compensés par la grandeur du nombre d'observations.

Dans le but d'éviter ces irrégularités, j'ai formé trois groupes comme l'indique le tableau II; ce tableau contient encore des écarts fortuits, comme le prouve la figure (p. 329), mais ils ont cependant disparu en grande partie et ces séries peuvent être considérées comme bien appropriées à l'application et à la vérification des formules de fréquence.

Pour approprier les données du tableau II à une représentation sous

forme analytique, on doit y apporter deux changements encore. En premier lieu on doit modifier l'échelle, de telle façon que les limites extrêmes ne soient pas représentées par 0 et 10, mais par + 1 et − 1,

Tableau I. Fréquences de la nébulosité moyenne du jour, observée à Batavia 1880—1905.

Nébulosité	Janv.	Févr.	Mars	Avril	Mai	Juin	Juil.	Août	Sept.	Oct.	Nov.	Déc.	Somme
0	—	—	—	—	—	—	—	1	—	—	—	—	1
0.5	—	—	—	—	3	10	4	4	2	2	—	—	25
1	1	—	1	2	10	11	18	19	9	9	1	—	81
1.5	2	2	2	6	10	26	39	33	21	14	4	—	164
2	5	4	1	7	36	39	52	59	37	31	9	4	284
2.5	2	7	13	25	34	52	52	75	49	36	13	4	362
3	7	7	15	35	53	52	69	84	69	44	21	5	461
3.5	5	**10**	30	49	70	54	**78**	**85**	88	52	30	13	564
4	9	10	33	45	70	66	71	76	**89**	58	33	24	584
4.5	29	24	40	59	**80**	**68**	62	74	78	**84**	37	31	666
5	30	23	39	64	80	55	80	58	57	63	48	33	630
5.5	39	25	70	76	60	58	56	42	62	60	62	53	663
6	51	34	73	79	58	49	46	52	38	58	62	74	674
6.5	68	69	68	**88**	62	44	45	32	47	60	**79**	53	715
7	61	77	**93**	67	43	43	29	42	38	56	64	64	677
7.5	78	86	84	50	50	45	24	33	33	56	76	93	708
8	**100**	81	77	51	39	42	23	12	19	31	78	**102**	655
8.5	**101**	90	66	36	24	33	28	13	16	40	62	94	603
9	90	**94**	51	29	10	16	18	7	21	32	52	67	487
9.5	93	66	39	10	8	14	6	3	6	14	38	62	359
10	35	25	11	2	1	3	6	2	1	6	11	30	133
Somme	806	734	806	780	806	780	806	806	780	806	780	806	9496

ce qui revient à placer l'origine des coordonnées au milieu des valeurs extrêmes; on y arrive en dénommant simplement les divers degrés de

nébulosité d'après l'échelle donnée dans la dernière colonne du tableau II. En second lieu les fréquences relatives aux limites + 1 et — 1 doivent être laissées de côté, parce qu'on doit les considérer comme caractéristiques pour des états météorologiques spéciaux; d'ailleurs,

Tableau II. Fréquences de la nébulosité moyenne diurne à Batavia, 1880—1905.

Nébulosité	I Mousson d'est	II Tran-sition	III Mousson d'ouest	I Mousson d'est	II Tran-sition	III Mousson d'ouest	Nouvelles valeurs de l'échelle
0	1	—	—	—	—	—	—1.0
0.5	23	2	—	6	1	—	—0.9
1	67	13	1	17	4	—	—0.8
1.5	134	26	4	34	8	2	—0.7
2	223	48	13	56	15	6	—0.6
2.5	262	87	13	66	27	6	—0.5
3	327	115	19	82	36	8	—0.4
3.5	**375**	161	28	**94**	51	12	—0.3
4	372	169	43	93	53	18	—0.2
4.5	362	220	84	91	69	36	—0.1
5	330	214	86	83	68	37	0.0
5.5	278	268	117	70	84	50	0.1
6	243	272	159	61	86	68	0.2
6.5	230	**295**	190	58	**93**	**81**	0.3
7	195	280	202	49	88	86	0.4
7.5	185	266	257	47	84	110	0.5
8	135	237	283	34	75	120	0.6
8.5	114	204	**285**	29	64	**121**	0.7
9	72	164	251	18	52	107	0.8
9.5	37	101	221	9	32	94	0.9
10	13	30	90	3	10	38	1.0
Total	3978	3172	2346	1000	1000	1000	

elles ne peuvent pas être considérées, comme toute autre valeur, comme des moyennes comprises entre les limites $\pm$ 1,05 et $\pm$ 0,95.

Voilà pourquoi je n'ai pas tenu compte de ces valeurs extrêmes dans le calcul des constantes des formules de fréquence appliquées; les autres fréquences ont de nouveau été réduites à un total de 1000.

2. La formule de fréquence qui se présente en premier lieu est celle, connue comme type I des formules de Pearson:

$$u = \mathfrak{A}\left(1+\frac{x}{p}\right)^{a}\left(1-\frac{x}{q}\right)^{b},$$

qui prend, moyennant les conditions posées et eu égard au choix des axes, la forme simple:

$$u = \mathfrak{A}\,(1+x)^{a}\,(1-x)^{b}; \tag{1}$$

elle peut donc être considérée comme une généralisation de la condition, que la fonction disparaisse aux limites. Les constantes de cette formule peuvent être calculées au moyen des relations suivantes:

$$\mathfrak{A} = \frac{1}{2^{a+b+1}}\,\frac{\Gamma(a+b+2)}{\Gamma(a+1)\,\Gamma(b+1)} \tag{2}$$

$$\frac{(\mu+1)^{(n)}}{(\mu+1)^{(n-1)}} = \frac{2\,(a+n)}{a+b+n+1}, \tag{3}$$

où le symbole $(\mu+1)^{(n)}$ représente:

$$\mu_n + n\,\mu_{n-1} + \frac{n(n-1)}{2!}\,\mu_{n-2} + \text{etc.},$$

μ_n étant la moyenne du n^e ordre. Comme il n'entre dans la formule (1), en dehors du facteur $\mathfrak{A}$, qui rend égale à l'unité l'aire de la courbe, que deux constantes caractéristiques de la courbe, il suffit de calculer les moyennes du premier et du second ordre, μ_1 et μ_2.

Si l'on pose:

$$p = 1-\mu_1, \quad q = \frac{1-\mu_2}{1+\mu_1},$$

on a

$$a+1 = \frac{(2-p)q}{2(p-q)}, \quad b+1 = \frac{pq}{2\,(p-q)}. \tag{4}$$

Cette formule, sous forme finie, présente cet avantage qu'on peut

trouver aisément la situation du maximum de la fonction dès que a et b sont connus; on trouve notamment:

$$x_m = \frac{a - b}{a + b}.$$

La seconde expression qui vient en ligne de compte est le développement en série que j'ai donné antérieurement [1]), et que l'on peut considérer comme une fonction sphérique généralisée et adaptée aux conditions posées. Elle peut s'ecrire:

$$u = \Sigma A'_n R_{n+2} \tag{5}$$

$$R_{n+2} = (x^2 - 1) R'_n = (x^2 - 1)\left[x^n - \frac{n(n-1)}{2.(2n+1)} x^{n-2} + \right.$$
$$\left. + \frac{n(n-1)(n-2)(n-3)}{2.4.(2n+1)(2n-1)} x^{n-4} - \text{etc.}\right]$$

$$A'_n = \beta\left[\mu_n - \frac{n(n-1)}{2.(2n+1)}\mu_{n-2} + \frac{n(n-1)(n-2)(n-3)}{2.4.(2n+1)(2n-1)}\mu_{n-4} - \text{etc.}\right] \tag{6}$$

$$\beta = -\frac{(2n+3)\ (2n+1)!\ (2n+1)!}{2^{2n+1}\ (n+2)!\ n!\ n!\ n!} \tag{7}$$

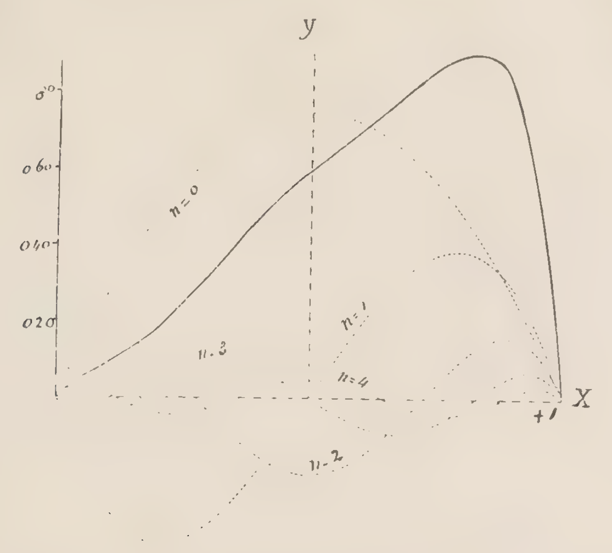
$$\mu_n = \int_{-1}^{+1} u x^n dx.$$

L'emploi de cette formule en série permet d'introduire plus de deux constantes, ce qui est avantageux, ici surtout, parce que dans cette forme de fréquences les moyennes deviennent de plus en plus petites à mesure que leur ordre s'élève, de sorte que la convergence est assurée. Seulement, le maximum de la fonction ne peut pas être aisément calculé, comme dans la forme finie; il doit être cherché par approximations successives. Le tableau X contient des valeurs numériques de la fonction R_{n+2}, pour $n = 0$ à $n = 4$; seulement, pour le premier terme, qui est le même pour toutes les courbes, on a calculé $A_0\ R_2$ au lieu de R_2. Le dessin ci-dessous donne une idée de la façon dont la courbe (trait plein) résulte de ses cinq composantes (en pointillé), pour

$$A_1 = A_2 = A_3 = A_4 = 1$$

[1]) Ces *Archives*, (2), 13, 405, 1908

dans ce cas on peut faire simplement la somme des cinq colonnes du tableau X.



3. Les constantes suivantes des formules en question ont été calculées au moyen des données du tableau II, 2e partie, abstraction faite des fréquences pour le degré de nébulosité + 1,0 et après avoir ramené la somme à 1000 des cas restants. Pour des raisons que l'on verra tantôt, les constantes A_n ne sont pas tout à fait conformes à l'expression (6); elles ont le signe contraire et sont obtenues par division par $n + 3$, de sorte que

$$(n + 3)\, A_n = -A'_n.$$

I. Mousson d'est.

$\mu_1 = -0.0554$ $\quad A_1 = -0.0519$ $\quad \mathfrak{A} = 0.8416$
$\mu_2 = +0.1690$ $\quad A_2 = -0.1017$ $\quad a = 1.3654$
$\mu_3 = -0.0095$ $\quad A_3 = +0.1631$ $\quad b = 1.6428$
$\mu_4 = +0.0631$ $\quad A_4 = -0.0650$

II. Transition.

$\mu_1 = 0.2136$ $\quad A_1 = +0.2003$ $\quad \mathfrak{A} = 0.7486$
$\mu_2 = 0.1999$ $\quad A_2 = -0.0003$ $\quad a = 2.1470$
$\mu_3 = 0.0921$ $\quad A_3 = +0.0069$ $\quad b = 1.0393$
$\mu_4 = 0.0859$ $\quad A_4 = +0.0081$

III. Mousson d'ouest.

$\mu_1 = 0.4545$	$A_1 = + 0.4261$	$\mathfrak{A} = 0.4326$
$\mu_2 = 0.3191$	$A_2 = + 0.3901$	$a = 3.4001$
$\mu_3 = 0.2173$	$A_3 = + 0.2584$	$b = 0.6502$
$\mu_4 = 0.1683$	$A_4 = + 0.1299$	

Dans les constantes des deux formules on voit donc nettement apparaître les différences entre les deux courbes de fréquence.

4. Afin d'examiner jusqu'à quel point les formules de fréquence ainsi calculées s'accordent avec les données, on doit les intégrer entre les limites x et -1.

Pour la formule en série cela ne présente aucune difficulté. De l'équation différentielle relative à R_{n+2}:

$$(x^2 - 1)\frac{d^2 R_{n+2}}{dx^2} = (n+2)(n+1) R_{n+2}$$

on tire aisément:

$$I'_n = \int_{-1}^{x} R_{n+2}\, dx = \frac{(x^2-1)^2}{n+3} \cdot \frac{1}{n} \cdot \frac{dR'_n}{dx}; \tag{8}$$

introduisant ensuite la forme connue de la fonction R'_n, on peut déduire les valeurs dont la connaissance est nécessaire dans notre cas. La formule (8) est valable pour toutes les valeurs de n sauf $n = 0$; pour cette valeur de n on a:

$$I'_0 = \frac{x^3 - 3x - 2}{3}. \tag{9}$$

Afin de pouvoir opérer avec des grandeurs de même espèce, et parce que dans le calcul suivant (6) les coefficients A sont relativement grands, tandis que les valeurs déduites de (8) sont petites, il semblait recommandable de supprimer le facteur $(n + 3)$ au dénominateur dans les expressions (8) et (9), et de diviser par contre l'expression de A_n par ce même facteur; en même temps on peut changer le signe de β, donc aussi ceux de (8) et (9).

Dans ces conditions les intégrales à calculer prennent la forme:

$$\left.\begin{aligned}
I_0 &= \quad x(1-x^2)+2(1+x) \\
I_1 &= -(1-x)^2 \\
I_2 &= \quad I_1 x \\
I_3 &= \quad I_1\left(x^2-\frac{1}{7}\right) \\
I_4 &= \quad I_1 x\left(x^2-\frac{1}{3}\right)=I_2\left(x^2-\frac{1}{3}\right)
\end{aligned}\right\} \qquad (10)$$

On trouve au tableau IX les valeurs de ces expressions, calculées pour des valeurs de x croissant par degrés égaux à 0.05; la première colonne, qui reste la même pour toutes les courbes, donne directement le produit $A_0 I_0$ au lieu de I_0.

L'intégration de la formule de fréquence (1), entre ces limites, est moins facile; en posant

$$x = 2z - 1$$

elle conduit, après développement, à la forme:

$$\int_1^x u\,dx = 2^{a+b+1}\mathfrak{A}\left[\frac{z^{a+1}}{a+1} - b\frac{z^{a+2}}{a+2} + \frac{b(b-1)}{2!}\frac{z^{a+3}}{a+3} \quad \text{etc.}\right]$$

Il est clair que pour de grandes valeurs de z cette série est peu convergente, de sorte qu'il faudra employer un grand nombre de termes pour effectuer le calcul jusqu'à la troisème décimale, comme il est nécessaire dans notre cas.

Il est possible évidemment d'employer d'autres formes de développement, mais je ne suis pas parvenu à trouver des expressions plus avantageuses

5. Comme il était recommandable, eu égard à ces inconvénients, de réduire les calculs assez longs, nécessaires à la vérification des formules, j'ai formé un tableau III de fréquences pour des intervalles plus grands du degré de nébulosité, et, dans la seconde partie du tableau, j'ai calculé de nouveau les rapports en omettant les fréquences 8, 10 et 38 du degré 10. C'est donc par les fréquences des trois dernières colonnes que les résultats du calcul doivent être contrôlés.

Tableau III.

	I	II	III	I	II	III
—1.00 à —0.75	23	5	0	23	5	0
—0.75 „ —0.55	90	23	8	90	23	8
—0.55 „ —0.35	148	63	14	149	64	15
—0.35 „ —0.15	187	104	30	188	105	31
—0.15 „ 0.05	174	137	73	175	138	76
0.05 „ 0.25	131	170	118	131	172	123
0.25 „ 0.45	107	181	167	107	183	174
0.45 „ 0.65	81	159	230	81	161	239
0.65 „ 0.85	47	116	228	47	117	237
0.85 „ 1.00	12	42	132	9	32	97

Les tableaux IV donnent les résultats du calcul basé sur la formule en série.

Tableau IV. I. Mousson d'est.

	$A_1 I_1$	$A_2 I_2$	$A_3 I_3$	$A_4 I_4$	$A_0 I_0$ + somme
—1.00 à —0.75	0.0099	—0.0146	—0.0131	—0.0021	0.0231
—0.75 „ —0.55	0.0153	—0.0126	0.0004	0.0026	0.0917
—0.55 „ —0.35	0.0147	—0.0002	0.0151	0.0032	0.1520
—0.35 „ —0.15	0.0096	0.0128	0.0164	—0.0008	0.1781
—0.15 „ 0.05	0.0021	0.0196	0.0040	—0.0040	0.1708
0.05 „ 0.25	—0.0060	0.0173	—0.0113	—0.0028	0.1433
0.25 „ 0.45	—0.0126	0.0068	—0.0177	0.0015	0.1091
0.45 „ 0.65	—0.0157	—0.0071	—0.0090	0.0037	0.0760
0.65 „ 0.85	—0.0133	—0.0154	0.0079	0.0004	0.0447
0.85 „ 1.00	—0.0040	—0.0067	0.0073	—0.0017	0.0109

Tableau IV. II. Transition.

			$A_1 I_1$	$A_2 I_2$	$A_3 I_3$	$A_4 I_4$	$A_0 I_0$ + somme
—1.00	à	—0.75	—0.0383	0.0000	—0.0006	0.0003	0.0044
—0.75	„	—0.55	—0.0591	0.0000	0.0000	—0.0003	0.0267
—0.55	„	—0.35	—0.0568	0.0000	0.0006	—0.0004	0.0625
—0.35	„	—0.15	—0.0372	0.0000	0.0007	0.0001	0.1037
—0.15	„	0.05	—0.0079	0.0001	0.0002	0.0005	0.1420
0.05	„	0.25	0.0233	0.0001	—0.0005	0.0003	0.1693
0.25	„	0.45	0.0487	0.0000	—0.0007	—0.0002	0.1789
0.45	„	0.65	0.0606	0.0000	—0.0004	—0.0005	0.1638
0.65	„	0.85	0.0514	0.0000	0.0003	0.0000	0.1168
0.85	„	1.00	0.0154	0.0000	0.0003	0.0002	0.0319

Tableau IV. III. Mousson d'ouest.

			$A_1 I_1$	$A_2 I_2$	$A_3 I_3$	$A_4 I_4$	$A_0 I_0$ + somme
—1.00	à	—0.75	—0.0816	0.0561	—0.0208	0.0043	0.0010
—0.75	„	—0.55	—0.1257	0.0484	0.0007	—0.0053	0.0042
—0.55	„	—0.35	—0.1208	0.0007	0.0241	—0.0063	0.0168
—0.35	„	—0.15	—0.0790	—0.0493	0.0257	0.0016	0.0391
—0.15	„	0.05	—0.0168	—0.0754	0.0064	0.0079	0.0712
0.05	„	0.25	0.0495	—0.0664	—0.0179	0.0056	0.1169
0.25	„	0.45	0.1035	—0.0260	—0.0281	—0.0029	0.1776
0.45	„	0.65	0.1289	0.0271	—0.0143	—0.0074	0.2384
0.65	„	0.85	0.1093	0.0591	0.0126	—0.0008	0.2453
0.85	„	1.00	0.0328	0.0256	0.0115	0.0033	0.0892

Ces tableaux apprennent dans quelle mesure les divers coefficients contribuent à la synthèse des courbes.

Le tableau V fait connaître les différences entre les résultats de l'observation O (tableau III, 2e partie) et ceux du calcul C (tableau IV, dernière colonne), poussé jusqu'à la troisième décimale.

Tableau V. $\Delta = O - C$, formule en série.

	I Mousson d'est	II Transition	III Mousson d'ouest
—1.00 à —0.75	0	1	—1
—0.75 „ —0.55	—2	—4	4
—0.55 „ —0.35	—3	1	—2
—0.35 „ —0.15	10	1	—8
—0.15 „ 0.05	4	—4	5
0.05 „ 0.25	—12	3	6
0.25 „ 0.45	—2	4	—4
0.45 „ 0.65	5	—3	1
0.65 „ 0.85	2	0	—8
0.85 „ 1.00	—2	0	8
$\sqrt{\frac{\Delta^2}{n}}$	5.57	2.63	5.39

En se basant sur l'analyse du tableau IV on peut se faire une idée de la probabilité que la formule (1) de Pearson soit également concordante avec les résultats de l'observation.

Le tableau IV apprend, en effet, que la courbe correspondant à la période de transition est la plus simple des trois et peut être représentée, à vrai dire, à l'aide d'une constante A_1 seulement. On peut donc s'attendre à ce que la formule de Pearson, contenant deux constantes caractéristiques de la courbe, donne un accord tout aussi bon que la formule en série. De même, la situation calculée du maximum s'accordera avec l'observation.

Dans la synthèse des courbes pour les moussons d'est et d'ouest ce sont surtout les coefficients A_3 qui jouent un rôle important; la formule (1) ne donnera donc de résultat satisfaisant que si les moyennes du 3e ordre, μ_3, calculées au moyen des coefficients a et b suivant (3), concordent avec les valeurs réellement trouvées; l'influence des μ_4 se fera d'ailleurs sentir, bien qu'à un moindre degré.

Voici quel est le résultat du calcul:

		observé	calculé d'après (3)		observé	calculé d'après (3)
Mousson d'est	$\mu_3 =$	—0.0095	—0.0225	$\mu_4 =$	0.0631	0.0641
Transition	„ =	0.0921	0.0902	„ =	0.0859	0.0856
Mousson d'ouest	„ =	0.2173	0.3219	„ =	0.1683	0.1917

On peut déduire de là que pour la période de transition la formule de PEARSON s'accordera très bien avec les données; pour le mousson d'ouest le résultat sera satisfaisant, mais il sera moins bon pour le mousson d'est.

Tableau VI. $\Delta = O-C$, formule de PEARSON.

	I Mousson d'est	II Transition	III Mousson d'ouest
—1.00 à —0.75	—13	—1	0
—0.75 „ —0.55	—1	—4	4
—0.55 „ —0.35	12	3	0
—0.35 „ —0.15	25	3	7
—0.15 „ 0.05	6	—2	0
0.05 „ 0.25	—25	2	—2
0.25 „ 0.45	—18	2	—7
0.45 „ 0.65	—1	—5	12
0.65 „ 0.85	10	1	4
0.85 „ 1.00	5	1	—4
$\sqrt{\frac{\Delta^2}{n}}$	14.32	2.72	5.42

Les différences communiquées au tableau VI confirment ces prévisions, et il en est de même du calcul de la situation des maxima.

Situation des valeurs maxima.

	Observée Tableau II.	Calculée form. de PEARSON	formule en série
Mousson d'est	—0.25	—0.09	—0.20
Transition	0.30	0.35	0.35
Mousson d'ouest	0.65	0.90	0.65

Ce n'est donc que dans des cas particuliers que l'emploi d'une formule de fréquences à deux constantes donnera un résultat satisfaisant. En outre le fait, que dans la formule (7) les deux constantes se présentent sous forme exponentielle, rendra pour ainsi dire impossible un calcul de tableaux comme IX et X, nécessaires pour faire aisément tous les calculs; p et q prennent en effet toutes les valeurs possibles et ces grandeurs peuvent se combiner d'une infinité de manières.

Dans les tableaux VII et VIII on trouve les constantes des deux formules, calculées pour les données mensuelles du tableau I, les valeurs extrêmes étant omises; le quatrième terme n'a pas été pris en considération, eu égard au petit nombre de fréquences et aux irrégularités importantes qui en sont la conséquence.

Tableau VII.
Constantes de la formule en série.

	A_1	A_2	A_3
Janvier	0.4293	0.4118	0.3514
Février	0.4247	0.3957	0.2653
Mars	0.2962	0.0847	—0.0207
Avril	0.1481	—0.1385	—0.0792
Mai	0.0114	—0.1572	0.0609
Juin	—0.0003	—0.1939	0.0988
Juillet	—0.0672	—0.0758	0.1769
Août	—0.1330	—0.1093	0.2607
Septembre	—0.0548	—0.1509	0.2963
Octobre	0.0724	—0.0735	0.0885
Novembre	0.2747	0.0961	0.0425
Décembre	0.3795	0.2530	0.1355

Tableau VIII.
Constantes de la formule de Pearson, type I.

	$\mathfrak{A}$	a	b
Janvier	0.420	3.242	0.577
Février	0.436	3.278	0.611
Mars	0.656	3.041	1.101
Avril	0.880	2.671	1.670
Mai	0.922	1.824	1.756
Juin	0.924	2.049	2.050
Juillet	0.798	1·225	1.568
Août	0.831	1.439	2.246
Septembre	0.894	1 645	1.974
Octobre	0.813	1.573	1.204
Novembre	0.664	2.475	0.900
Décembre	0.534	3.484	0.900

Tableau IX. Valeurs de I_n.

x	$A_0 I_0$	$n=1$	$n=2$	$n=3$	$n=4$
—1.00	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
—0.95	0.0018	—0.0095	0.0090	—0.0072	0.0051
—0.90	0.0073	—0.0361	0.0325	—0.0241	0.0155
—0.85	0.0160	—0.0770	0.0655	—0.0446	0.0255
—0.80	0.0280	—0.1096	0.1037	—0.0644	0.0318
—0.75	0.0430	—0.1914	0.1436	—0.0803	0.0329
—0.70	0.0608	—0.2601	0.1821	—0.0903	0.0285
—0.65	0.0812	—0.3335	0.2168	—0.0933	0.0193
—0.60	0.1040	—0.4096	0.2458	—0.0889	0.0066
—0.55	0.1291	—0.4865	0.2676	—0.0777	—0.0082
—0.50	0.1563	—0.5625	0.2813	—0.0602	—0.0234
—0.45	0.1853	—0.6360	0.2862	—0.0379	—0.0374
—0.40	0.2160	—0.7056	0.2822	—0.0121	—0.0489
—0.35	0.2482	—0.7700	0.2695	0.0147	—0.0568
—0.30	0.2818	—0.8281	0.2484	0.0438	—0.0604
—0.25	0.3164	—0.8789	0.2197	0.0707	—0.0595
—0.20	0.3520	—0.9216	0.1843	0.0948	—0.0541
—0.15	0.3884	—0.9555	0.1433	0.1150	—0.0445
—0.10	0.4253	—0.9801	0.0980	0.1303	—0 0317
—0.05	0.4625	—0.9950	0.0498	0.1397	—0.0165
0.00	0.5000	—1.0000	0.0000	0.1429	0.0000
0.05	0.5375	—0.9950	—0.0498	0.1397	0.0165
0.10	0.5748	—0.9801	—0.0980	0.1303	0.0317
0.15	0.6117	—0.9555	—0.1433	0.1150	0.0445
0.20	0.6480	—0.9216	—0.1843	0.0948	0.0541
0.25	0.6836	—0.8789	—0.2197	0.0707	0.0595
0.30	0.7183	—0.8281	—0.2485	0.0438	0.0604
0.35	0.7518	—0.7700	—0.2695	0.0147	0.0568
0.40	0.7840	—0.7056	—0.2822	—0.0121	0.0489
0.45	0.8147	—0.6360	—0.2862	—0.0379	0.0374
0.50	0.8438	—0.5625	—0.2813	—0.0602	0.0234
0.55	0.8709	—0.4865	—0.2676	—0.0777	0.0082
0.60	0.8960	—0.4096	—0.2458	—0.0889	—0.0066
0.65	0.9189	—0.3335	—0.2168	—0.0933	—0.0193
0.70	0.9393	—0.2601	—0.1821	—0.0903	—0.0285
0.75	0.9570	—0.1914	—0.1436	—0.0803	—0.0329
0.80	0.9720	—0.1296	—0.1037	—0.0644	—0.0318
0.85	0.9840	—0.0770	—0.0655	—0.0446	—0.0255
0.90	0.9928	—0.0361	—0.0325	—0.0241	—0.0155
0.95	0.9982	—0.0095	—0.0090	—0.0072	—0.0051
1.00	1.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000

Tableau X. Valeurs de la fonction R_{n+2}.

x	$A_0 R_2$	$n=1$	$n=2$	$n=3$	$n=4$
—1.00	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
—0.95	0.0731	—0.0926	0.0685	—0.0439	0.0254
—0.90	0.1425	—0.1710	0.1159	—0.0652	0.0311
—0.85	0.2081	—0.2359	0.1450	—0.0693	0.0244
—0.80	0.2700	—0.2880	0.1584	—0.0609	0.0110
—0.75	0.3281	—0.3281	0.1586	—0.0439	—0.0048
—0.70	0.3825	—0.3570	0.1479	—0.0219	—0.0199
—0.65	0.4331	—0.3754	0.1285	0.0023	—0.0321
—0.60	0.4800	—0.3840	0.1024	0.0263	—0.0402
—0.55	0.5231	—0.3836	0.0715	0.0484	—0.0436
—0.50	0.5625	—0.3750	0.0375	0.0670	—0.0424
—0.45	0.5981	—0.3589	0.0020	0.0811	—0.0370
—0.40	0.6300	—0.3360	—0.0336	0.0902	—0.0281
—0.35	0.6581	—0.3071	—0.0680	0.0940	—0.0167
—0.30	0.6825	—0.2730	—0.1001	0.0924	—0.0039
—0.25	0.7031	—0.2344	—0.1289	0.0858	0.0092
—0.20	0.7200	—0.1920	—0.1536	0.0746	0.0217
—0.15	0.7331	—0.1466	—0.1735	0.0595	0.0324
—0.10	0.7425	—0.0990	—0.1881	0.0414	0.0406
—0.05	0.7481	—0.0499	—0.1970	0.0213	0.0458
0.00	0.7500	0.0000	—0.2000	0.0000	0.0476
0.05	0.7481	0.0499	—0.1970	—0.0213	0.0458
0.10	0.7425	0.0990	—0.1881	—0.0414	0.0406
0.15	0.7331	0.1467	—0.1735	—0.0595	0.0324
0.20	0.7200	0.1920	—0.1536	—0.0746	0.0217
0.25	0.7031	0.2344	—0.1289	—0.0858	0.0092
0.30	0.6825	0.2730	—0.1001	—0.0924	—0.0039
0.35	0.6581	0.3071	—0.0680	—0.0940	—0.0167
0.40	0.6300	0.3360	—0.0336	—0.0902	—0.0281
0.45	0.5981	0.3589	0.0020	—0.0811	—0.0370
0.50	0.5625	0.3750	0.0375	—0.0670	—0.0424
0.55	0.5231	0.3836	0.0715	—0.0484	—0.0436
0.60	0.4800	0.3840	0.1024	—0.0263	—0.0402
0.65	0.4331	0.3754	0.1285	—0.0023	—0.0321
0.70	0.3825	0.3570	0 1479	0.0219	—0.0199
0.75	0.3281	0.3281	0.1586	0.0439	—0.0048
0.80	0.2700	0.2880	0.1584	0.0609	0.0110
0.85	0.2081	0.2359	0.1450	0.0693	0.0244
0.90	0.1425	0.1710	0.1159	0.0652	0.0311
0.95	0.0731	0.0926	0.0685	0.0439	0.0254
1.00	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000

CONTRIBUTION A UNE THÉORIE DU PROCESSUS DE MATURATION DES SELS HALOIDES D'ARGENT,

PAR

A. P. H. TRIVELLI.

(Avec planche).

On entend par maturation du sel d'argent l'augmentation de sa sensibilité pour la lumière par un échauffement prolongé, l'ébullition etc. La haute importance pratique du processus de maturation ne devint tout à fait manifeste que dans l'application des plaques à gélatine, ce qui fit que quelques expérimentateurs attribuèrent à la gélatine le rôle actif dans ce processus.

W. OSTWALD [1]) admet que le sel haloïde d'argent entre peu à peu en combinaison avec la gélatine, et c'est ce fait qui expliquerait l'augmentation de la sensibilité.

R. LUTHER [2]) cherche la cause de la maturation dans la formation d'un sel subhaloïde par une réduction due à la gélatine.

G. QUINCKE [3]) en voit la cause dans la formation d'un gélatino-bromure oléagineux à structure mousseuse. D'après LÜPPO-CRAMER [4]), cette idée de la structure des grains des sels haloïdes d'argent est confirmée par l'examen micrométrique de V. BELLACH [5]), qui observa, dans l'exsiccation d'une émulsion d'Eder, une contraction de $0{,}67 \times 10^{-5}$ mm². à $0{,}57 \times 10^{-5}$ mm². du *grain de développement*. J'ai expliqué ce phénomène [6]) conformément à la théorie moderne du développement,

[1]) EDER's *Jahrb. f. Phot. u. Repr.*, 1897, p. 402. J. M. EDER, Handb. d. Phot., 1903, III, 53.

[2]) R. LUTHER, Die chemischen Vorgänge in der Photographie, 1899, p. 58.

[3]) EDER's *Jahrb. f. Phot. u. Repr.*, 1905, p. 3.

[4]) LÜPPO-CRAMER, Phot. Probl., 1907, p. 50.

[5]) Voir *Zeitschr. f. wiss. Phot.*, II, 355, 1905.

[6]) Dans un travail, „Zur Kenntniss der dichroitischen Entwicklung", qui paraîtra dans EDER's *Jahrb. f. Phot. u. Repr.*, 1909.

d'après laquelle le grain de développement et le grain du sel haloïde ne sont pas les mêmes.

Suivant S. E. SHEPPARD et C. E. K. MEES [1]) la maturation dépend de la formation de systèmes résonants (résonateurs) par la structure de la gélatine et de la formation d'un produit de réduction intermédiaire, favorisée par la gélatine. J'ai déjà montré, dans un autre travail [2]), que la cause de la sensibilité du sel haloïde d'argent peut se ramener à une résonance électromagnétique. Ce résultat n'est pas modifié si l'on tient compte de l'état de maturation dans lequel se trouve le sel d'argent, et il n'y a pas lieu d'admettre la formation d'un nouveau résonateur par la maturation.

D'ailleurs, la maturation du bromure d'argent absolument libre de tout ciment, observée par K. SCHAUM et W. BRAUN [3]), prouve que toutes ces théories sont inadmissibles. En outre, par une série de recherches expérimentales, LÜPPO-CRAMER [4]) a été conduit à rejeter l'action soi-disant réductrice de la gélatine.

L'observation, que la maturation du sel haloïde d'argent va toujours de pair avec une augmentation de la grosseur du grain, fit que R. Ed. LIESEGANG [5]) chercha dans cette augmentation la cause du processus de maturation. J. M. EDER [6]) aussi estime que la maturation du bromure d'argent est liée à une transformation de la modification pulvérulente du bromure d'argent de STAS en une autre granuleuse, et il attribue l'augmentation de la sensibilité pour la lumière à la formation de systèmes moléculaires plus grands et moins stables.

Il n'est pas douteux que dans une seule et même émulsion mûrie les gros grains soient plus sensibles que les petits (voir plus loin), mais, si l'on compare entr'elles *diverses* émulsions, on ne trouve aucun rapport entre la grosseur du grain du sel d'argent et sa sensibilité pour la lumière. C'est ainsi que la plaque radiobrome de GUILLEMINOT, dont la sensibilité est très élevée (env. 18° SCHEINER), montre au microscope un grain plus fin que bien des plaques moins sensibles. D'ailleurs

[1]) *Zeitschr. f. wiss. Phot.*, VII, 26, 1909.

[2]) Bijdrage tot de fotochemie der zilver(sub)haloïden; *Versl. Kon. Akad. v. Wet.*, 30 janv. 1909, p. 707,

[3]) *Zeitschr. f. wiss. Phot.*, I, 381, 1904. EDER's *Jahrb f Phot. u. Repr.*, 1904, p. 76.

[4]) *Phot. Korresp.*, 1904, p. 164.

[5]) *Phot. Archiv*, 1895, p. 1.

[6]) J. M. EDER, Handb. d. Phot., 1903, III, 53.

le fait d'observation, que certains dissolvants sont plus favorables à la maturation du sel haloïde d'argent que d'autres, dans lesquels la grosseur du grain n'augmente cependant pas moins rapidement, est contraire à ces deux théories. En admettant la formation d'un nouvelle modification du sel d'argent, on pourrait bien expliquer l'existence d'une élévation déterminée de la sensibilité, mais non la grande variabilité de cette sensibilité suivant les diverses émulsions.

La théorie de la maturation établie par Lobry de Bruyn [1]) ouvre des horizons tout à fait nouveaux. Cet auteur a expliqué l'augmentation de la sensibilité par une augmentation de l'absorption de la lumière par les émulsions mûries. Cette augmentation de l'absorption est prouvée par l'accroissement de l'opacité des émulsions durant leur maturation. Il est certain que Lobry de Bruyn a fait connaître ainsi un facteur important dans l'augmentation de la sensibilité, et dont l'effet ne saurait être nié, mais il y a cependant deux phénomènes qui semblent prouver qu'on ne peut pas mettre l'augmentation de la sensibilité entièrement sur son compte.

a. Si l'on prend un film à diapositifs peu mûr et un film au gélatinobromure à un degré de maturité avancée, on trouve qu'ils ne manifestent aucune différence au point de vue de l'absorption de l'énergie des rayons Rœntgen; c'est ce qui a été constaté en plaçant sous tous deux une plaque au gélatinobromure très sensible. Et pourtant la couche de gélatine au bromure d'argent bien mûri était environ 30 fois plus sensible à la lumière que la couche peu mûre.

b. Si l'on humecte d'eau une plaque au gélatinobromure mûre, on augmente le pouvoir absorbant pour la lumière. La raison en est que l'indice de réfraction de la gélatine diminue, ce qui fait que la différence d'indice entre la gélatine et le sel d'argent s'élève. Or, au lieu de trouver que la sensibilité pour la lumière est augmentée, on trouve au contraire, par exposition sous un photomètre, qu'elle est considérablement diminuée.

On peut donc dire que la cause de la maturation du sel haloïde d'argent doit être attribuée à un facteur encore inconnu.

On sait néanmoins que la maturation va toujours de pair avec une augmentation de la grosseur du grain du sel haloïde, et qu'elle est no-

[1]) *Recueil des Travaux chimiques des Pays-Bas et de la Belgique*, XIX, 2e sér., IV, 236, 1900. Eder's *Jahrb. f. Phot. u. Repr.*, 1901, p. 596. *Chem. Centr.*, 1900, 2, p. 888.

tablement accélérée par un grand nombre de substances, telles que des sels haloïdes alcalins, le carbonate d'ammonium, l'ammoniaque etc., qui dissolvent le sel d'argent.

C'est ainsi que dans la préparation d'émulsions à grain particulièrement fin, peu sensibles, on évite autant que possible un excès de bromure. Pour faire une émulsion dite sans grain, Gaedicke [1]) prend des quantités exactement équivalantes de nitrate d'argent et de bromure de potassium et, pour éviter éventuellement un leger excès de nitrate d'argent, il ajoute un peu de chlorure de potassium.

D'autre part Debenham [2]) recommande d'employer même une quantité de bromure double de la quantité théorique, pour obtenir une émulsion de haute sensibilité.

Le grand rôle que la dissolution du sel haloïde joue dans le processus de la maturation se manifeste peut être le mieux dans la maturation de l'iodure d'argent. Lüppo-Cramer [3]) fait remarquer que des substances comme l'ammoniaque, qui activent si fortement la maturation du bromure et du chlorure d'argent, sont presque sans influence sur l'iodure, dont la solubilité est beaucoup plus faible, dès que le grain dépasse une certaine grosseur. Pour activer la maturation, il fallait ajouter une quantité d'iodure alcalin double de la quantité théorique.

La découverte de K. Schaum et V. Bellach [4]), Dyer [5]) Lüppo-Cramer [6]) et d'autres, que l'augmentation du grain consiste souvent en une cristallisation du sel haloïde, est également importante.

Je n'ai pas pu faire des déterminations cristallographiques du sel haloïde d'argent mûri, à cause des dimensions excessivement petites du cristal. D'après K. Schaum [7]) la dimension de ces grains est de 5 à 9 μ. Comme on n'a pas connaissance d'une dimorphie du bromure d'argent et que toutes les formes cristallines connues de ce sel appartiennent au système cubique, j'ai tâché d'examiner si les petits cristaux de bromure d'argent mûri appartiennent à ce même système.

---

[1]) J. M. Eder. Handb. d. Phot., 1903, III, p. 26.

[2]) Arthur Müller, Theorie der Kolloide, 47.

[3]) Eder's *Jahrb. f. Phot. u. Repr.*, 1905, p. 62.

[4]) *Phys. Zeitschr.*, 1902, p. 177.

[5]) Photography, 1903, p. 484.

[6]) *Phot. Korresp.*, 1903, p. 457. Eder's *Jahrb. f. Phot. u. Repr.*, 1905, pp. 60 et 63. Phot. Probl., 1907, p. 51.

[7]) Eder's *Jahrb. f. Phot. u. Repr.*, 1903, p. 193.

M. Lüppo-Cramer a eu l'extrême obligeance de mettre à ma disposition un grand nombre de ses photomicrographies (grossissement de mille diamètres) du grain du sel d'argent mûri de quelques plaques très sensibles du commerce; ces épreuves furent encore grossies $3\frac{1}{2}$ fois, de sorte que les figures jointes à ce travail représentent des grossissements de 3500 diamètres.

Je dois faire observer que ni les photomicrographies, ni l'observation microscopique directe ne permettent de voir la forme cristalline complète; c'est surtout le contour des grains salins qui est reconnaissable.

Les cristaux 1 à 8 (plaque Imperial) présentent nettement les contours du tétraèdre. Dans la plupart des cristaux on voit un noyau, surtout bien apparent dans 9, comme une inclusion cristalline de même forme. On peut observer la même chose dans un grand nombre de cristaux, dans lesquels le processus de cristallisation a été interrompu pendant quelque temps ou brusquement modifié. Il est probable que quelque chose d'analogue s'est produit pendant le processus de maturation de la plaque Imperial, surtout qu'un grand nombre de petits cristaux de bromure d'argent d'autres plaques extra-sensibles de diverses provenances, que j'ai examinées au microscope, ne présentaient pas cette particularité. J'ai retrouvé le tétraèdre dans bon nombre d'autres plaques; la fig. 10 en donne un exemple pris dans une émulsion orthochromatique de Smith. L'hémiédrie des cristaux de bromure d'argent est encore manifeste dans les figg. 11 à 19, qui proviennent en partie d'une plaque Impérial, pour le reste d'une plaque Smith. Ces cristaux sont classés dans un ordre tel, que finalement on a le contour d'un octaèdre, dont une des faces coïncide avec le plan du dessin. Dans quelques formes assez irrégulières, comme celles des figg. 12, 13, 14, 15 et 16, il suffit de prolonger les côtés non adjacents pour obtenir deux triangles équilatéraux.

Les figures 20 à 29 (plaque Westendorp) et 30 à 32 (plaque Perutz) montrent nettement le contour d'un hexaèdre.

Une particularité remarquable de ces formes cristallines, c'est le peu de finesse des bords, comme dans les exemples 33 (plaque Smith), 34 à 41 (plaque Imperial), 42 à 45 (plaque Apollo), 46 à 48 (plaque Westendorp) et 49 (plaque Perutz); cette circonstance ne peut certainement pas être attribuée au manque de netteté des photographies. Dans 39, 40, 41 et 44 on reconnaît même à peine encore le tétraèdre simple ou double.

Ainsi donc, dans le processus de la maturation nous avons affaire à

un cas de cristallisation par faces et arêtes courbes, ce qui, joint à l'indice de réfraction très élevé des sels haloïdes d'argent, est fort probablement la cause que dans l'examen microscopique on ne voit pas le cristal complet, mais seulement son contour.

Dans certaines plaques, comme celles de SCHLEUSSNER (fig. 50), on constate presque exclusivement des cristaux ronds, parmi lesquels çà et là une forme, telle que *a*, *b* ou *c*, qui rappelle encore un cristal. Ce sont précisément ces formes convexes des grains de sel d'argent mûri qui ont fait que bien souvent on ne les a pas pris pour des cristaux.

En dehors de ces photomicrographies j'ai examiné au microscope un grand nombre d'émulsions de provenances diverses, et toujours avec le même résultat.

Ces formes cristallines se classent difficilement dans un autre système que le système cubique. J'ai retrouvé dans de petits cristaux de diamant sud-africains, qui cristallisent également, comme on sait, dans le système cubique et avec des faces convexes, exactement les mêmes contours que pour le bromure d'argent mûri.

Les petits cristaux de bromure d'argent présentent une autre analogie avec le cristal de diamant dans leur anomalie optique. En examinant au microscope et entre nicols croisés un grand nombre d'émulsions de gélatine au bromure d'argent de diverses marques, je n'ai jamais trouvé un seul grain de bromure d'argent qui ne fût pas biréfringent. Vu la petitesse extrême des dimensions des cristaux, il n'était pas possible d'observer une figure d'axes.

On peut donc conclure de là que la maturation est accompagnée d'une cristallisation du sel, dans laquelle se produisent des tensions.

Or, si l'on se rappelle que M. CAREY LEA [1]) et plus tard MEYERS et BRAUN [2]) ont observé qu'un sel haloïde d'argent est directement décomposable par pression statique, on peut dire que le sel haloïde soumis à une tension est moins stable que le sel d'argent non mûri. C'est dans cette stabilité moins grande du sel haloïde par le fait des tensions produites par la cristallisation que je vois la cause de l'accroissement de la sensibilité pour la lumière, c. à d. des processus de la maturation.

Ainsi donc, la maturation du sel haloïde d'argent, qui est activée par un dissolvant et par l'élévation de température, commence par la

[1]) EDER's *Jahrb. f. Phot. u. Repr.*, 1893, p. 372.

[2]) *Ibidem*, 1898, p. 375.

transformation du sel, précipité sous forme colloïdale dans la gélatine, en un cristalloïde, qui se dépose en très fins cristaux. Lorsque cette transformation est à peu près achevée, la continuation du processus de maturation doit avoir pour conséquence la dissolution partielle de quelques-uns de ces petits cristaux et l'accroissement partiel d'autres. C'est ce qu'on constate très bien sur la figure 51, provenant d'une plaque Imperial extra-sensible. On y voit que ce sont surtout les gros grains dont la forme cristalline est nettement accusée, alors que les petits grains sont tous plus ou moins sphériques. Cette manière de voir est d'accord avec le fait d'expérience, observé par J. M. EDER et J. PLENER [1]), que pour une même émulsion de bromure d'argent la sensibilité est d'autant plus grande que la grain est plus gros.

On observe une augmentation considérable de la sensibilité d'un sel haloïde d'argent, émulsionné dans la gélatine, pendant la dessiccation de cette émulsion. K. SCHAUM [2]) a pu prouver que l'épaisseur de la couche d'émulsion varie avec la teneur en eau. Pendant 24 heures il constata qu'en faisant augmenter ou diminuer la teneur en eau de l'émulsion, en plaçant la plaque au-dessus d'eau ou d'acide sulfurique, la sensibilité de la plaque diminuait ou augmentait; puis se manifestaient des troubles que la théorie de la maturation, donnée ici, ne saurait encore expliquer, sans examen plus approfondi. Il est certain que la diminution de la teneur en eau est accompagnée d'une contraction de la gélatine, c. à d. d'une augmentation de la pression statique sur le sel haloïde d'argent, ce qui doit réduire la stabilité de la molécule saline. Donc, malgré l'augmentation de l'absorption de la lumière dans le cas ou la plaque de gélatine à sel haloïde d'argent est mouillée, grâce à la diminution de la pression la stabilité du sel est élevée au point qu'il résulte une diminution de sensibilité pour la lumière.

Pseudo-processus de maturation. Dans une étude très intéressante sur les émulsions de gélatinoiodure de mercure, LÜPPO-CRAMER [3]) a fait connaître une „maturation" de cette substance, qui est en réalité une transformation de la modification jaune en la modification rouge, plus sensible à la lumière que la première. Ce „processus de maturation" ne

---

[1]) *Phot. Korresp.*, 1882, p. 306. J. M. EDER, Handb. d. Phot., 1903 III, 64.

[2]) EDER's *Jahrb. f. Phot. u. Repr.*, 1903, p. 194.

[3]) *Ibidem*, 1903, p. 32.

peut donc pas, à proprement parler, être considéré comme l'analogue de celui qui s'opère dans le cas des sels d'argent.

Un autre phénomène, observé par KÖTHNER et AEUER [1]), et qui semble aussi être une maturation, est l'augmentation de la sensibilité d'un gel d'iodure d'argent par l'addition de nitrate d'argent; ce phénomène est accompagné d'une augmentation notable du grain. Mais il me semble que dans ce phénomène la formation partielle d'un sel double n'est pas exclue [2]), et dans cette formation le nitrate d'argent remplirait le rôle à la fois d'un sensibilisateur chimique et d'un oxydateur, dont j'ai expliqué l'action spécialement pour l'iodure d'argent [3]). A mon avis cette idée d'une maturation par le nitrate d'argent est contredite par le fait que ce même sel entrave la maturation du bromure et chlorure d'argent, bien que les solvants de ces deux sels soient aussi des solvants de l'iodure, mais à un moindre degré.

---

[1]) EDER's *Jahrb. f. Phot. u. Repr.*, 1907, p. 368.

[2]) Voir DAMMER, Handb. d. anorg. Chem., 1894, II, 2, pp. 810 et 811.

[3]) *Versl. Koninkl. Akad. v. Wetensch. Amsterdam*, 30 janv. 1909, p. 718.

LA LOI DE L'ATTRACTION DE DOUBLETS ÉLECTRIQUES,

PAR

J. D. VAN DER WAALS Jr.

Bien souvent on a exprimé l'idée que les actions moléculaires seraient d'origine électrique. Une des hypothèses les plus simples que l'on puisse faire, en essayant d'expliquer les forces moléculaires par des principes d'électricité, c'est que les molécules se comportent comme des doublets électriques. Cette supposition a été faite e. a. par REINGANUM [1]) et SUTHERLAND [2]).

Comme la formule pour l'action entre deux doublets électriques, analogue à celle des aimants élémentaires [3]), contient le facteur $\frac{1}{r^4}$ (r étant la distance des deux doublets), ils en ont conclu que les molécules s'attirent mutuellement avec une force proportionnelle à $\frac{1}{r^4}$. Conformément à cela on prétend encore bien souvent que la théorie des électrons conduit à supposer que l'action moléculaire est proportionnelle à $\frac{1}{r^4}$.

Cependant, quand on y regarde de près, on trouve que cette assertion n'est pas fondée. Si les doublets n'ont pas obéi aux couples directeurs qu'il exercent les uns sur les autres, et sont donc encore orientés de toutes façons, ils exercent les uns sur les autres des forces aussi souvent répulsives qu'attractives, de sorte que l'action moyenne est nulle. Ce n'est que dans le cas où nous pourrions admettre qu'ils se sont tous

[1]) M. REINGANUM, *Phys. Zeitschr.*, 2, 241, 1901; DRUDE's *Ann.*, 10, 334, 1903.

[2]) W. SUTHERLAND, *Phil. Mag.*, (6), 4, 625, 1902.

[3]) Cf. J. C. MAXWELL, A treatise on el. and magn., Art. 387.

orientés qu'ils s'attireraient avec des forces proportionnelles à $\frac{1}{r^4}$. Or, il est clair que les molécules n'obéissent que partiellement aux couples qui tendent à les orienter, et cela d'autant plus qu'elles sont plus rapprochées les unes des autres et qu'elles se trouvent donc dans un champ de force plus intense. Il en résulte nécessairement une force moléculaire dont la variation avec la distance est plus rapide que $\frac{1}{r^4}$.

Cette circonstance n'a pas échappé à REINGANUM ni à SUTHERLAND; mais ils ont cru que la loi d'attraction ne s'en trouverait pas considérablement modifiée, et ils ont donc admis que cette loi était approximativement exacte.

En 1900 j'ai déjà exprimé l'idée [1]) que les forces résultantes varieraient plus rapidement que $\frac{1}{r^7}$. Il est vrai que le raisonnement fait alors se basait sur des considérations un peu différentes, relatives à la nature des molécules, j'ai notamment supposé que les molécules se comportent non pas comme des doublets constants, mais périodiques. Mais cette différence n'est probablement pas essentielle, car à des distances qui sont petites par rapport à la longueur d'onde (une condition qui est satisfaite pour les molécules gazeuses, lorsque la pression est de l'ordre d'une atm.) la loi d'attraction de pareils vibrateurs correspond probablement à un haut degré à celle de doublets constants.

Je me propose maintenant d'examiner de plus près quelle doit être la loi de l'action résultante pour des doublets constants. Nous verrons que dans ce cas l'attraction varie en effet plus rapidement que ne la voudrait le facteur $\frac{1}{r^7}$. Pour permettre de traiter le problème en toute rigueur, nous admettrons que les conditions suivantes sont remplies:

1°. Les molécules sont des doublets électriques à moment constant m.

2°. La distance moyenne est tellement grande, que nous n'avons à considérer des actions mutuelles qu'entre deux molécules seulement.

3°. Les vitesses et les accélérations des molécules ont une valeur relative si faible, que nous pouvons admettre que le champ de force électromagnétique des doublets coïncide avec le champ électrostatique correspondant à leur situation instantanée. Il résulte de cette hypothèse que l'énergie du système peut être représentée par

[1]) J. D. VAN DER WAALS Jr., Dissertation, Amsterdam, p. 85.

$$L - {}^1/_2 \, \Sigma \, m \, \mathfrak{E} \cos \phi + C,$$

où L est l'énergie cinétique du système, $\mathfrak{E}$ l'intensité du champ, ϕ l'angle formé par l'axe d'une molécule et la force électrique à l'endroit considéré et C une constante, indépendante de la vitesse des molécules et de l'endroit où elles se trouvent.

Si cette dernière condition est satisfaite, les considérations statistico-mécaniques de Boltzmann et Gibbs sont immédiatement applicables à notre problème. Si elle n'est pas satisfaite, ces considérations cessent d'être applicables, et il n'est pas possible de résoudre le problème, avant qu'on ait traité d'une façon analogue, par voie statistique, les milieux continus comme le champ electromagnétique. Aussi est-il impossible, pour le moment, d'examiner de plus près le cas où les molécules sont des vibrateurs, de sorte que nous devons nous borner à considérer celui où les molécules sont des doublets constants.

Figurons-nous maintenant une molécule A et une autre B à une distance r de la première. Nommons ϑ l'angle formé par l'axe de A et le rayon vecteur; la force électrique exercée par A au point où se trouve B est alors:

$$\mathfrak{E} = \frac{m}{3r^3} \sqrt{4 \cos^2 \vartheta + \sin^2 \vartheta} = \frac{m}{3r^3} \sqrt{3 \cos^2 \vartheta + 1}.$$

Soit encore ϕ l'angle formé par $\mathfrak{E}$ et l'axe de B: l'énergie potentielle de B est:

$$- \frac{m^2}{3r^3} \sqrt{3 \cos^2 \vartheta + 1} \, . \cos \phi.$$

Or, d'après la théorie bien connue de Boltzmann et Gibbs, la probabilité que l'angle ϕ soit compris entre les limites ϕ et $\phi + d\phi$ et l'angle ϑ entre ϑ et $\vartheta + d\vartheta$ est:

$$ {}^1/_4 \sin \phi \, d\phi \, . \sin \vartheta \, d\vartheta \, . e^{\frac{m^2 \sqrt{3 \cos^2 \vartheta + 1} \, . \cos \phi}{3 r^3 t}},$$

où t représente le double de l'énergie cinétique pour un seul degré de liberté, soit les $\frac{2}{3}$ de l'énergie cinétique moyenne du mouvement du

centre de gravité d'une molécule. Nous déduisons de là que la valeur moyenne de l'énergie potentielle d'une molécule, placée à une distance r d'une autre est:

$$E = \int_0^{\pi}\int_0^{\pi} \frac{m^2}{3r^3}\sqrt{3\cos^2\vartheta+1}\,.\cos\phi\,.\,e^{\frac{m^2\sqrt{3\cos^2\vartheta+1}\,.\cos\phi}{3r^3t}}\,\frac{1}{4}\sin\phi\, d\phi\,.\sin\vartheta\, d\vartheta$$

ou [1])

$$E = +\frac{t}{4}\int_0^{\pi} \sin\vartheta\, d\vartheta \int_0^{\pi} \cos\phi\,.\,d e^{\frac{m^2\sqrt{3\cos^2\vartheta+1}\,.\cos\phi}{3r^3t}}.$$

Si nous posons $\frac{m^2}{3r^3t} = c$ et $\sqrt{3\cos^2\vartheta+1} = x$, nous trouvons par intégration par parties:

$$E = -\frac{t}{4}\int_0^{\pi} \sin\vartheta\, d\vartheta \left\{ e^{cx} + e^{-cx} - \frac{1}{cx}\left(e^{cx} - e^{-cx}\right) \right\}.$$

Remarquant que $\int_0^{\pi} f(\vartheta)\, d\vartheta = \int_0^{\frac{\pi}{2}} \left\{ f(\vartheta) + f(\pi - \vartheta) \right\} d\vartheta$, nous voyons qu'au lieu de prendre l'intégrale ci-dessus entre les limites 0 et π, nous pouvons la prendre deux fois entre 0 et $\frac{1}{2}\pi$. Introduisant x comme inconnue:

$$\cos\vartheta = \frac{1}{\sqrt{3}}\sqrt{x^2-1}, \text{ donc } -\sin\vartheta\, d\vartheta = \frac{1}{\sqrt{3}}\frac{x\, dx}{\sqrt{x^2-1}}.$$

Ensuite:

$$e^{cx} + e^{-cx} - \frac{1}{cx}\left(e^{cx} - e^{-cx}\right) = 4\left\{\frac{c^2x^2}{3!} + \frac{2c^4x^4}{5!} + \frac{3c^6x^6}{7!} \dots \right\}$$

de sorte que:

$$E = -\frac{2t}{\sqrt{3}}\int_1^2 \frac{x\,dx}{\sqrt{x^2-1}}\left\{\frac{c^2x^2}{3!} + \frac{2c^4x^4}{5!} + \frac{3c^6x^6}{7!} + \dots\right\}$$

$$= -\frac{t}{\sqrt{3}}\int_1^4 \frac{dy}{\sqrt{y-1}}\left\{\frac{c^2y}{3!} + \frac{2c^4y^2}{5!} + \frac{3c^6y^3}{7!} + \dots\right\}.$$

[1]) La réduction de cette intégrale m'a été indiquée par M. le Prof. Dr. W. Kapteyn à Utrecht, que je tiens à remercier ici pour son obligeance.

Si nous posons encore $\sqrt{y-1} = z$, les divers termes prennent la forme suivante:

$$\int_1^4 \frac{y^k dy}{\sqrt{y-1}} = 2\int_0^{\sqrt{3}} (1+z^2)^k dz =$$
$$= 2\sqrt{3}\left\{1 + k\frac{3}{3} + \frac{k(k-1)}{2!}\frac{3^2}{5} + \frac{k(k-1)(k-2)}{3!}\frac{3^3}{7} + \ldots\right\}.$$

Nous trouvons ainsi pour E une série dont voici la forme:

$$E = -\frac{tc^2}{\sqrt{3}}\left\{\frac{p_1}{3!} + \frac{2c^2}{5!}p_2 + \frac{3c^4}{7!}p_3 + \ldots\right\},$$

où les coefficients p ont les valeurs suivantes:

$$p_1 = 2\sqrt{3}\,.\,2$$
$$p_3 = 2\sqrt{3}\,\frac{2^2\,.\,6}{5}$$
$$p_3 = 2\sqrt{3}\,\frac{4^2\,.\,29}{5\,.\,7}$$
$$p_4 = 2\sqrt{3}\,\frac{6^2\,.\,602}{5\,.\,7\,.\,9}$$
$$p_5 = 2\sqrt{3}\,\frac{8^2\,.\,7020}{5\,.\,7\,.\,9\,.\,11}.$$

Afin d'examiner si la série est convergente, nous remarquons que dans $\int_1^4 \frac{y^k dy}{\sqrt{y-1}}$ le facteur $\sqrt{y-1}$ est toujours positif entre les limites 1 et 4, de sorte que la valeur de l'intégrale est comprise entre $y'^k \int_1^4 \frac{dy}{\sqrt{y-1}}$ et $y''^k \int_1^4 \frac{dy}{\sqrt{y-1}}$, y' et y'' étant respectivement les valeurs minima et maxima de y entre les limites considérées. Ici $y' = 1$ et $y'' = 4$. Le k^{me} terme de la série E est donc compris entre les k^{mes} termes des séries

$$E' = -2t\left\{\frac{c^2}{3!} + \frac{2c^4}{5!} + \frac{3c^6}{7!} + \ldots\right\}$$

et

$$E'' = -2t\left\{\frac{(2c)^2}{3!} + \frac{2.(2c)^4}{5!} + \frac{3.(2c)^6}{7!} + \ldots\right\};$$

et comme le rapport entre deux termes successifs de ces séries tend vers zéro, ces séries sont convergentes, de sorte qu'il en sera de même de la série E.

La loi d'attraction s'obtient d'une manière analogue. Pour y arriver, nous devons d'abord changer le signe de l'expression de l'énergie potentielle de deux doublets, savoir

$$-\frac{m}{3r^3}\sqrt{3\cos^2\vartheta + 1}\,.\cos\Phi,$$

et différentier par rapport à r $\left(\text{ce qui revient à multiplier par } \frac{3}{r}\right)$; puis nous devons effectuer les mêmes intégrations. Nous obtenons ainsi

$$\mathfrak{F} = -t\sqrt{3}\,\frac{m^4}{9t^2r^7}\left\{\frac{p_1}{3!} + \frac{2m^2}{3^2t^2r^6}\frac{p_2}{5!} + \frac{3m^4}{3^4t^4r^{12}}\frac{p_3}{7!} + \ldots\right\}.$$

Le signe de la force indique que nous avons affaire à une attraction, ce qui était d'ailleurs évident a priori. Nous voyons que la plus faible puissance de $\frac{1}{r}$ dans le développement est la septième, de sorte que la force varie plus rapidement avec la distance que le voudrait une proportionnalité avec $\frac{1}{r^7}$.

Ce résultat suggère les remarques suivantes:

1°. Pour des vibrateurs dont la distance est faible par rapport à la longueur d'onde, il me semble qu'une pareille loi d'attraction est probable, quoique la question ne puisse pas être décidée d'une façon certaine.

2°. Si nous admettons que m, sans être périodique, augmente ou diminue sous l'influence de $\mathfrak{E}$, la variation avec r doit être plus rapide. Si l'on suppose que les molécules ne sont pas des doublets mais des systèmes plus compliqués encore, p. ex. des systèmes de quatre ou huit points électriques, la variation de la force avec la distance doit également être plus rapide. Il semble que les doublets, tels que nous nous les figurons ici, donnent la loi de variation la plus lente que l'on puisse

obtenir dans l'explication des forces moléculaires par l'intervention de charges positives et négatives dans les molécules. Plutôt que de conclure que l'hypothèse d'une attraction moléculaire proportionnelle à $\frac{1}{r^4}$ est confirmée par la théorie des électrons, on pourrait prétendre qu'elle est écartée par cette théorie.

3°. Si l'on admet que m est indépendant de la température T, on trouve que l'attraction dépend de la température, et notamment de telle façon que, la température s'élevant, elle diminue plus rapidement que $\frac{1}{T}$. Mais, comme il n'y a aucune raison de supposer que m est indépendant de T, et que d'ailleurs il ne revient pas du tout au même, que nous ayons affaire à des doublets constants ou à des doublets vibrants, il n'est pas encore possible de dire si l'explication électrique des forces moléculaires exigera une augmentation ou une diminution de l'attraction avec T.

4°. Si l'on veut déterminer le viriel des forces que deux molécules exercent l'une sur l'autre, une grandeur qui décide de la forme de l'équation d'état dans les conditions considérées, on remarquera que deux doublets n'exercent pas seulement l'un sur l'autre des forces suivant la droite de jonction, mais aussi des forces perpendiculaires à cette droite et des couples. Mais le viriel de deux forces formant couple est nul. Et comme les forces perpendiculaires à la droite de jonction donnent également lieu à un couple, nous n'avons à nous occuper que des forces attractives calculées ci-dessus.

Or, nous trouvons le viriel en multipliant la force par $\frac{r}{2}$ et l'énergie potentielle est $\frac{1}{3} r \mathfrak{F}$, de sorte que le rapport $\frac{\text{viriel}}{\text{énergie potentielle}} = \frac{3}{2}$, ainsi que REINGANUM l'avait déjà trouvé. On voit donc que ce rapport est le même que si l'attraction moléculaire variait en raison inverse de r^4, et il en est de même de la forme de l'équation d'état, pour autant que cette forme dépend de ce rapport.

ÉQUILIBRES DANS LES SYSTÈMES QUATERNAIRES

PAR

F. A. H. SCHREINEMAKERS.

Nous allons examiner théoriquement quelques cas simples d'équilibre dans les systèmes quaternaires et illustrer ensuite ces cas par quelques exemples expérimentaux.

I. Les composantes seules existent comme phase solide.

A. *Un solide et trois solvants.*

Si nous supposons qu'à la température considérée une seul des composantes *W*, *M*, *A* et *S* est solide, p. ex. la substance *S*, et que les liquides ne se séparent pas en deux ou plusieurs couches, les circonstances sont bien simples.

Représentons les états d'équilibre à l'aide d'un tétraèdre, dont les sommets représentent les quatre composantes; nous obtenons ainsi la fig. 1, où le point *w* représente la solubilité du solide *S* dans le liquide *W*; le point *w* fait donc connaître la composition de la solution saturée de *S* dans *W*. Les points *a* et *m* ont une signification analogue; *a* est notamment le liquide *A* saturé de *S* et *m* le liquide *M* saturé de *S*.

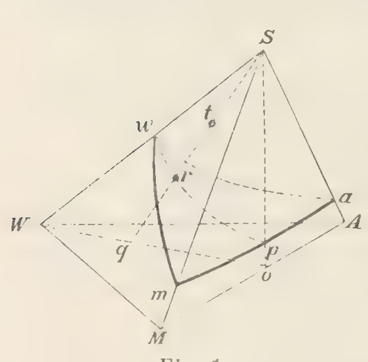


Fig. 1.

Les courbes *wa*, *am* et *wm* sont des courbes de saturation ternaires. Comme *wa* est situé dans le triangle *SWA*, elle représente les équilibres dans le système ternaire *SWA*; c. à d. les mélanges de *W* et *A* saturés de *S*, ou la courbe de saturation du solide *S* dans le système *SMA*.

Les équilibres quaternaires, notamment les solutions saturées de S dans les mélanges des liquides W, M et A, sont représentés par la surface wma; cette surface, nous pouvons donc l'appeler la surface de saturation du solide S.

En tout nous avons donc :

1. trois points de saturation (w, m et a) qui représentent des solutions binaires, saturées de S.

2. trois courbes de saturation (wa, ma, mw), qui représentent les solutions ternaires saturées de S.

3. une surface de saturation (wma) qui représente des solutions quaternaires saturées de S.

Il est aisé de voir que la surface de saturation ne peut pas s'étendre jusque dans le triangle WAM; car, s'il en était ainsi, on aurait des liquides saturés de S qui ne contiendraient pas du tout la substance S. Il y aurait ainsi des mélanges de W, M et A dans lesquels S serait même théoriquement insoluble.

La surface de saturation sépare le tétraèdre en deux parties; $Swma$ est l'espace des solutions sursaturées, $WMAwma$ celui des solutions non saturées. Prenons un liquide ternaire q, contenant W, M et A et ajoutons-y S; le liquide q parcourt alors la droite qS de q vers S. Soit r le point d'intersection de cette droite avec la surface de saturation. Aussi longtemps que le liquide est représenté par un point de la partie qr, il n'est pas encore saturé; mais, s'il est représenté par un point de la partie rS, il est sursaturé. Le point t représente donc une pareille solution sursaturée; si l'état de sursaturation cesse, il se forme le liquide r et le solide S. Le point t représente donc aussi un complexe du liquide r et du solide S. Si nous représentons par Q_r la quantité du liquide et par Q_s celle du solide, on a

$$Q_r : Q_s = \frac{1}{rt} : \frac{1}{tS}.$$

Si par une des arêtes, p. ex. WS, on mène un plan WSo, ce plan coupe la surface de saturation; soit wrp la courbe d'intersection. Comme tous les points de ce plan représentent des phases qui contiennent les composantes M et A dans une même proportion, il en est de même pour les solutions de la courbe wrp. Les points de cette courbe représentent donc les solutions saturées du système $SWMA$, où les deux substances M et A sont présentes dans un rapport constant $\frac{1}{Mo} : \frac{1}{Ao}$.

Il s'ensuit que de pareilles courbes d'intersection sont faciles à déterminer. Dans le cas considéré, on n'a qu'à mélanger *M* et *A* dans un rapport tel que le liquide *o* soit formé. Par addition de *W* on peut obtenir tous les liquides de la droite *Wo* et, partant de là, par saturation avec *S*, les liquides de la courbe *wp*.

Le système
Eau-alcool méthylique-alcool éthylique-nitrate d'ammonium.

A 30° une seule de ces quatre substances est solide, et les liquides sont miscibles en toutes proportions; ce système réalise donc les conditions voulues. Prenons l'eau = *W*, l'alcool méthylique = *M*, l'alcool éthylique = *A* et le nitrate d'ammonium = *S*; la fig. 1 représente alors schématiquement les relations cherchées. De toute la surface de saturation nous ne connaissons toutefois que trois courbes, savoir les courbes limites *wa* et *wm* et une courbe d'intersection *wrp*.

Les deux premières courbes sont données par les tableaux 1 et 2, que j'ai déduits des déterminations de FLECKENSTEIN [1]); j'ai déterminé la courbe d'intersection pour des solutions dans lesquelles le rapport alc. méthylique: alc. éthylique est égal à 51,7: 48,3. Ces déterminations sont communiquées au tableau 3.

Tableau 1.

Composition en poids des solutions saturées de nitrate d'ammonium à 30°.

% *W*	29.9	26.9	23.2	18.3	11.6	5.8	0
% *A*	0	18.6	39.3	58.5	76.5	86.2	96.4
% *S*	70.1	54.5	37.5	23.2	11.9	8.0	3.6

Tableau 2.

% *W*	29.9	21.6	20.6	16.5	11.5	0
% *M*	0	24.5	31.3	46.0	59.4	83.3
% *S*	70.1	53.9	48.1	37.5	29.1	16.7

[1]) Dissertation, Erlangen.

Tableau 3.

R représente un mélange binaire, contenant 51.7 °/₀ d'alcool méthylique et 48.3 °/₀ d'alcool éthylique.

°/₀ *W*	29.9	27.3	27.0	26.0	24.8	23.2	22.9	16.4	11.5	3.4
°/₀ *R*	0	9.9	11.8	15.4	23.1	30.6	33.3	57.6	71.7	84.9
°/₀ *S*	70.1	62.8	61.2	58.6	52.1	46.2	43.8	26.0	17.8	11.7

Le système

Eau-alcool méthylique-alcool éthylique-nitrate de potassium

(avec la collaboration de Mlle. W. C. de Baat).

Ce système se comporte d'une façon analogue au précédent; la fig. schématique convient donc également; *S* représente alors le nitrate de potassium. Ici encore on n'a déterminé que trois courbes de la surface de saturation, savoir les courbes limites *wa* et *wm* et une courbe d'intersection *wrp*.

Les deux premières courbes, qui sont des courbes de saturation du système ternaire, peuvent être tracées à l'aide des tableaux 4 et 5; la courbe d'intersection se rapporte, comme celle du système précédent, à des solutions où le rapport des quantités d'alcool méthylique et éthylique est égal à 51.7 : 48.3. Ces déterminations sont données dans le tableau 6.

Tableau 4.

°/₀ *W*	68.7	69.2	67.3	64.1	58.8	50.8	39.8	33.9	22.3	7.5
°/₀ *A*	0	10.1	17.0	23.8	32.2	43.1	56.9	63.8	76.8	92.3
°/₀ *S*	31.3	20.7	15.7	12.1	9.0	6.1	3.3	2.3	0.88	0.15

Tableau 5.

°/₀ *W*	68.7	68.9	66.4	61.0	53.9	39.2	0.99
°/₀ *M*	0	7.8	17.3	27.8	38.4	57.0	98.58
°/₀ *S*	31.3	23.3	16.3	11.2	7.7	3.8	0.43

Tableau 6.

R représente un mélange binaire, contenant 51.7 °/₀ d'alcool méthylique et 48.3 °/₀ d'alcool éthylique.

°/₀ *W*	68.7	68.4	64.3	52.3	47.1	40.1	24.0
°/₀ *R*	0	12.7	22.9	41.0	47.8	56.4	74.8
°/₀ *S*	31.3	18.9	12.8	6.7	5.1	3.5	1.2

La solubilité du nitrate de potassium dans des mélanges d'eau et d'alcool éthylique, à 30°, à été déterminée autrefois par BATHRICK [1]; nos déterminations communiquées dans le tableau 4 s'accordent avec celles-là.

Si l'on représente graphiquement, par des courbes dans un triangle, les tableaux 1 à 6, on reconnaît immédiatement que le nitrate d'ammonium, comme le nitrate de potassium, est plus soluble dans une solution aqueuse d'alcool méthylique que dans une solution aqueuse d'alcool éthylique de même concentration; on voit aussi que la solubilité diminue lorsque l'alcool méthylique est remplacé partiellement par de l'alcool éthylique. On reconnaît encore que la solubilité du nitrate d'ammonium dans un mélange d'eau, d'alcool méthylique et d'alcool éthylique est beaucoup plus grande que celle du nitrate de potassium dans le même solvant.

B. *Deux solides et deux solvants.*

Nommant Z et U les deux solides et W et A les deux solvants, on obtient une représentation comme la fig. 2. On a notamment en général deux surfaces de saturation, qui s'entrecoupent ou ne s'entrecoupent pas; c'est le premier cas qui est représenté dans la figure.

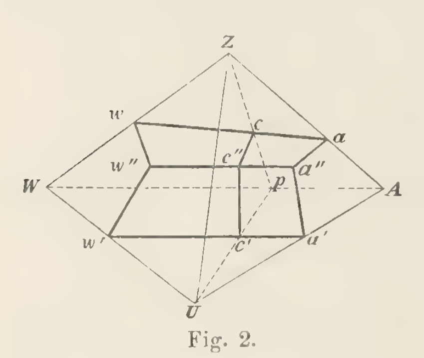


Fig. 2.

La courbe $ww''w'$ est l'isotherme du système ternaire WZU; $aa''a'$ celle du système AZU. Les courbes ww'' et aa'' sont les courbes de saturation du solide Z; $w''w'$ et $a''a'$ celles du solide U. Les points w'' et a'' sont des solutions saturées à la fois de Z et U; la première contient les composantes Z, U et W, la seconde Z, U et A.

Les deux surfaces de saturation sont représentées par $ww''c''a''ac$ et $w'w''c''a''a'c'$; les points de la première surface représentent des solutions saturées de Z, ceux de la seconde des solutions saturées de U; la courbe d'intersection $w''c''a''$ représente des solutions saturées à la fois de Z et U.

Ici aussi l'espace du tétraèdre est partagé en deux parties; les points de la partie $WAaa''a'w'w''w$ représentent des solutions non-saturées, ceux

[1]) *Journ. Phys. Chim.*, 1, 160, 1896.

de l'autre représentent des complexes. Ce dernier espace peut se diviser en trois; si l'on mène une droite par Z et par chaque point de la courbe $w''a''$, on engendre une surface conique $Zw''a''$; on forme de la même façon la surface conique $Uw''a''$. Considérons maintenant l'espace limité par les trois secteurs Zwa, Zww'' et Zaa'', la surface de saturation Z et la surface conique $Zw''a''$. Chaque point de cet espace représente un complexe du solide Z et un liquide de la surface de saturation Z; dans la suite nous appellerons cet espace l'espace (ZL).

Les points de l'espace (UL) représentent des complexes du solide U et d'un liquide de la surface de saturation U; il est également limité par trois secteurs, $Uw'w''$, $Uw'a'$ et $Ua'a''$, par la surface de saturation U et par la surface conique $Uw''a''$.

L'espace (ZUL), dont les points representent des complexes des solides Z et U et d'une solution de la courbe $w''a''$, est limité par les deux triangles ZUw'' et ZUa'' et par les deux surfaces coniques $Zw''a''$ et $Uw''a''$.

Faisons passer par l'arête ZU un plan ZUp; ce plan coupe les surfaces de saturation suivant deux courbes cc'' et $c'c''$; les points de la première courbe représentent des solutions du solide Z, ceux de la seconde des solutions du solide U. D'ailleurs, toutes ces solutions contiennent les deux dissolvants W et A dans un rapport constant, correspondant au point p.

Il est aisé de déterminer expérimentalement de pareilles courbes d'intersection. On commence par mélanger W et A dans un rapport exprimé par le point p; indiquons ce mélange par L_p. On détermine ensuite les deux courbes de saturation des solides Z et U dans le système ZUL_p, où le liquide L_p se comporte comme une composante simple, de sorte que le système est ternaire.

Suivant la composition des liquides L_p, c. à d. suivant la situation du point p, on obtient diverses courbes d'intersection, au moyen desquelles on trouve facilement la situation et la forme des surfaces de saturation.

Examinons maintenant les deux surfaces de saturation Z et U d'un peu plus près. Nous avons à distinguer deux cas principaux, suivant que les deux surfaces sont entièrement extérieures l'une à l'autre ou s'entrecoupent. Dans le dernier cas il faut toujours que la courbe d'intersection s'étende du triangle WZU au triangle AZU. Pour comprendre cela, nous considérons le système ZUL_p, dans lequel nous supposons

d'abord que L_p représente un corps simple et non un mélange; c'est donc un système ternaire.

Nous supposons en outre qu'à la température et à la pression considérées ce système ne contient que deux solides, Z et U, de sorte que la formation de phases binaires et ternaires est exclue.

Dans la fig. 3 les trois composantes sont représentées par les sommets du triangle; perpendiculairement au plan du triangle nous portons les valeurs de la fonction ζ pour tous les mélanges ternaires possibles; nous obtenons ainsi la surface ζ. Les points Z' et U' représentent les valeurs de ζ pour les substances solides Z et U. On obtient la courbe de saturation du solide U en projetant sur le plan du triangle la courbe de contact de la surface avec un cône tangent dont le sommet serait en U'. Cette projection est représentée par dbe; deux seulement des génératrices du cône tangent, savoir $U'd'$ et $U'e'$, ont été figurées.

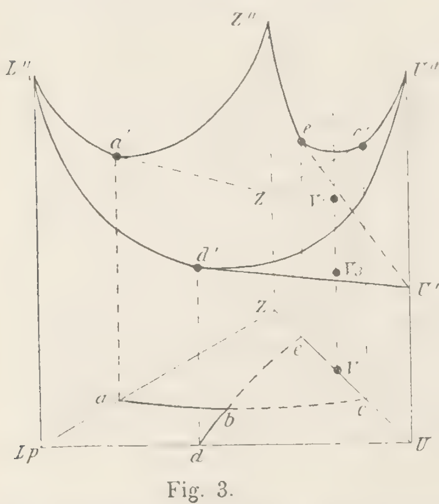


Fig. 3.

On trouve de la même façon la courbe de saturation abc du solide Z; ici encore deux génératrices seulement, $Z'a'$ et $Z'c'$, ont été représentées.

Nous avons supposé dans la figure que la droite $Z'U'$ est située au-dessous de $Z''U''$, la courbe limite de la surface ζ située dans le plan ZU. Il en résulte que nous pouvons mener par $Z'U'$ un plan touchant la surface ζ en b', de sorte que les deux courbes de saturation s'entrecoupent en b, projection de b'. Il s'ensuit que les deux courbes de saturation ont toujours un point d'intersection lorsque $Z'U'$ est au-dessous de $Z''U''$.

La supposition, qu'à la température et à la pression considérées les deux substances Z et U n'entrent pas en combinaison, n'exclut pas évidemment la possibilité d'une combinaison pour d'autres valeurs de T et P. Si une pareille combinaison existe, il faut qu'elle soit métastable aux T et P considérés; si l'on représente cette combinaison par V et sa valeur de ζ par le point V', il faut que V' soit placé au-dessus de la droite $Z'U'$.

Si nous prenons maintenant un cône tangent à la surface ζ, avec le

sommet en V', et que nous projetions la courbe de contact, nous obtenons la courbe de saturation de V. De la situation de la courbe de contact il résulte que les solutions ne correspondent qu'à des états métastables, de sorte que V ne peut pas exister à l'état stable, ni isolé, ni en contact avec une solution.

Toutes ces déductions sont indépendantes de la forme et de la situation de la surface ζ, pourvu que $Z'U'$ se trouve au-dessous de $Z''U''$. Si à la place de L_p on prend une autre troisième composante, L'' change de situation et la surface ζ change de position et de forme. Seule la courbe limite $Z''U''$ conserve sa forme et sa situation, de sorte que encore une fois $Z'U'$ est au-dessous d'elle. Il en résulte, d'après ce qui précède, que les deux courbes de saturation, bien qu'elles changent de forme et de position, s'entrecoupent encore et que V ne peut pas exister à l'état stable à côté d'une solution.

Ces considérations gardent encore toute leur valeur, lorsqu'à la place de L_p on prend un mélange de diverses substances de composition constante, mais pour le reste quelconque. Car aussi longtemps que tous les liquides contiennent ces diverses substances dans le même rapport que L_p, on peut considérer L_p comme une composante unique. Cela ne sera plus le cas en général, si l'on tient compte de la phase gazeuse, parce qu'alors le rapport est un peu modifié; et il n'en est pas ainsi non plus, évidemment, lorsque un ou plusieurs des éléments constitutifs de L_p se séparent à l'état solide.

Il en résulte de nouveau que les deux courbes de saturation doivent s'entrecouper et que V ne saurait coexister avec une solution.

Lorsque Z et U forment une combinaison stable, V' est situé au-dessous de $Z'U'$, p. ex. en V_3. Il est aisé de voir qu'alors une partie des solutions de la courbe de saturation de V représente des états stables. Le partie stable de l'isotherme se compose alors de trois portions, savoir des deux courbes de saturation des substances Z et U, reliées par celle de la combinaison V.

Il est clair que dans ce cas aussi la nature de la troisième substance L_p n'a pas d'influence sur les phénomènes, de sorte que l'isotherme appartient toujours au même type, bien que la forme et la situation dépendent de la nature de la substance L_p.

On peut évidemment étendre ces considérations au cas où Z et U forment plus d'une combinaison, et on obtient alors des résultats analogues. Résumant ceux-ci, on trouve:

„Dans tous les solvants qui ne se séparent pas en couches et avec lesquels elles ne forment pas de composés solides, deux substances donnent toujours des isothermes semblables. Celles ci se composent toujours des mêmes courbes de saturation, qui se succèdent dans le même ordre, aussi bien dans la partie stable que dans la partie métastable, de sorte qu'elles appartiennent au même type".

Ainsi donc, bien que le solvant n'influe pas sur le type des isothermes, il détermine cependant sa forme et sa situation. Ainsi p. ex., il se peut que pour tel solvant la partie stable d'une courbe de saturation soit très grande, et très petite pour tel autre. Si dans un solvant il y a une partie de la courbe de saturation d'une combinaison V qui représente des solutions stables, il en sera de même pour tout autre solvant; mais, comme la situation et la forme de portions stables peuvent être différentes, V sera soluble sans décomposition dans tel solvant, et se décomposera dans tel autre.

Ces considérations peuvent encore être étendues au cas où non seulement L_p peut exister à l'état solide, mais où les deux substances Z et U entrent en combinaison avec la troisième substance L_p.

Si l'on suppose que L_p soit une substance simple, et que l'on représente par Z_1, Z_2 etc. les combinaisons de Z avec L_p et par U_1, U_2 etc. celles de U avec L_p, l'isotherme ne se composera pas seulement des courbes de saturation de Z et U et de leurs combinaisons, mais encore de celles de $L_p, Z_1, Z_2, \ldots, U_1, U_2 \ldots$.

En définitive, il est clair que la nature de L_p n'a pas d'influence sur la type de l'isotherme, pour autant que celle-ci ne se compose que des courbes de saturation de Z et U et de leurs combinaisons; les autres courbes de saturation viennent simplement s'y ajouter. Cela peut avoir comme conséquence, que les courbes de saturation de Z, U et leurs combinaisons représentent en tout ou en partie des états métastables; mais en aucune façon le type de l'isotherme constituée par les courbes de saturation de Z, U et leurs combinaisons ne peut être par là modifié.

Si l'on connaît la partie de l'isotherme formée par les courbes de saturation de Z, U et leurs combinaisons („la partie ZU"), les résultats peuvent être résumés comme suit:

„Tous les systèmes ternaires contenant les composantes Z et U ont des portions d'isotherme ZU semblables."

Il en est encore ainsi lorsque la troisième substance L_p, au lieu d'être une substance simple, est un mélange, pourvu que toutes les phases contiennent les composantes de L_p dans le même rapport.

Dans la suite nous aurons plus d'une fois l'occasion d'appliquer ce principe aux systèmes quaternaires.

Revenons maintenant au système quaternaire $ZUWA$, dans lequel nous supposons que Z et U existent seuls à l'état solide. Une isotherme du système ternaire ZUW peut appartenir à deux types: les deux courbes de saturation U et V peuvent s'entrecouper, ou bien être tout à fait isolées l'une de l'autre.

Dans le premier cas, il n'en sera pas seulement ainsi pour le système ZUW, mais encore pour le système ZUA et pour tous les autres systèmes ZUL_p; de sorte que l'isotherme du système quaternaire devra se composer de deux surfaces de saturation, dont l'intersection s'étend sans interruption du plan limite ZUW au plan ZUA. C'est ce cas qui est représenté fig. 2.

Mais dans le second cas, où les deux courbes de saturation dans le système ternaire ZUW ne s'entrecoupent pas, les deux surfaces de saturation ne s'entrecoupent pas non plus.

La transition entre les deux cas se produit à la température eutectique des deux substances Z et U; alors les deux surfaces de saturation n'ont qu'un seul point commun sur le côté ZU.

Les représentations des figg. 1 et 2 donnent une bonne idée qualitative des équilibres; cependant, elles ne sont que schématiques, puisque les rapports quantitatifs ne sauraient être exactement rendus. Si l'on voulait arriver à la reproduction quantitative, on pourrait choisir une projection de la représentation dans l'espace, puisque dans un plan les rapports peuvent être exactement rendus. Il est évident que pour retrouver la représentation dans l'espace au moyen de représentations planes, il ne suffit pas d'une seule projection, mais il en faut deux

Parmi les nombreuses méthodes de projection que l'on peut appliquer il y en a quelques-unes que je vais examiner de plus près.

1. *La projection perspective.*

On peut projeter la projection dans l'espace à partir d'un point sur un plan. Le plus simple c'est de projeter d'un des sommets du tétraèdre sur la face opposée. Si l'on projette de S (fig. 1), W, M et A représentent les projections des points w, m, a et q, o celles des points t et p; les projections des courbes wm, ma, aw et wp sont représentées par les droites WM, MA, AW et Wo.

On comprend que cette projection a le défaut, que toutes les courbes situées dans les faces qui se rencontrent au point S se projettent sous forme de lignes droites, de sorte qu'on ne saurait juger de leur forme. Aussi n'appliquerons-nous cette méthode que dans quelques cas.

2. *La projection orthogonale.*

On projette la représentation dans l'espace orthogonalement sur un plan; comme ce plan de projection est absolument arbitraire, on peut choisir dans chaque cas particulier le plan qui convient le mieux. Nous indiquerons brièvement quelques cas.

a. *Le plan de projection est une des faces du tétraèdre.*

Si l'on projette les divers points de la fig. 2 sur le plan WUA, on obtient une figure comme la fig. 4; les points correspondants des figg. 2 et 4 sont représentés par les mêmes lettres. WZ, UZ et AZ (fig. 4) sont les projections des trois côtés; le point Z est au centre du triangle WUA.

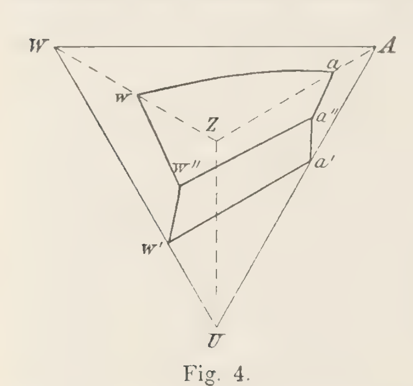


Fig. 4.

L'isotherme du système ternaire WZU est représentée par les deux courbes de saturation ww'' et $w'w''$; ces courbes ne sont plus situées dans des triangles équilatéraux, mais dans des triangles isocèles. Il en est de même des systèmes ternaires WZA et UZA; seul le système ternaire UAW reste dans un triangle équilatéral.

Si l'on compare les figg. 2 et 4, on remarque que la fig. 4 a une forme encore assez semblable à la représentation dans l'espace, ce qui n'est pas le cas pour la projection perspective.

Il s'agit maintenant de trouver la projection p' d'un point p. Soit p une phase contenant w parties de W, u de U, a de A et z de Z. Si l'on se figure que p' représente aussi une phase celle-ci ne peut contenir que les trois composantes W, U et A, puisqu'elle est située dans le triangle WUA; posons qu'elle contient w' parties de W, u' de U et a' de A. Entre les quantités w, u, a, z d'une part et w', u', a' d'autre part il doit évidemment exister une relation.

On peut aisément prouver, de diverses manières, que

$$w' = w + {}^1/_3\, z,\ u' = u + {}^1/_3\, z \text{ et } a' = a + {}^1/_3\, z,$$

Si l'on connaît donc la composition (w, u, a, z) d'une phase quaternaire, on connaît aussi la composition de la phase (w', u', a') qui correspond à sa projection, de sorte que cette phase peut aisément être représentée dans le triangle *WUA*.

b. *Le plan de projection est parallèle à deux arêtes non adjacentes du tétraèdre.*

Si nous projetons la représentation dans l'espace (fig. 2) sur un plan parallèle aux côtés *ZU* et *WA*, nous obtenons la fig. 5. Les points correspondants des deux figures sont indiqués par les mêmes lettres.

La projection des six arêtes forme le carré *WZAU* avec ses deux diagonales *ZU* et *WA*, qui se partagent donc mutuellement en deux parties égales au point d'intersection *O*. Si l'on pose = 100 la longueur des arêtes du tétraèdre, celle de *OA*, *OZ*, *OW* et *OU* sera 50 puisque les longueurs de *WA* et *ZU* ne sont pas modifiées par la projection.

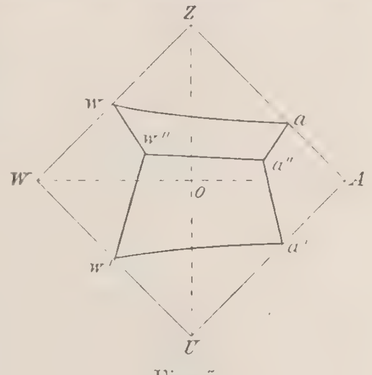


Fig. 5.

L'isotherme du système ternaire *WZU* est représentée par les courbes de saturation ww'' et $w''w'$, qui sont situées à l'intérieur du triangle rectangle isocèle *WZU*. Il en est de même pour les trois autres systèmes ternaires. Si l'on compare les figg. 2, 4 et 5, on constate que la dernière se rapproche plus encore que la fig. 4 de la représentation dans l'espace de la fig. 2; dans ce cas elle est donc préférable à la fig. 4.

Nous avons encore à nous demander comment on peut trouver la projection p' d'un point p. Supposons que p représente une phase qui contient w parties de *W*, u de *U*, a de *A* et z de *Z*; le plus simple, c'est de fixer la situation de p' par rapport aux lignes *ZU* et *WA*. Or, si l'on prend *WA* comme axe des x et *ZU* comme axe des y d'un système de coordonnées, ayant son origine en *O*, on trouve que moyennant la convention de prendre comme positives les directions de *O* vers *A* et *Z*,

$$x = \frac{a - w}{2} \text{ et } y = \frac{z - u}{2}.$$

De sorte que, si l'on connaît la composition d'une phase (w, u, a, z), on trouve aisément sa projection dans la fig. 5.

c. *Le plan de projection est autre que dans* a *et* b.

Ce cas général, sans signification particulière, nous ne l'examinerons pas maintenant. Je compte avoir l'occasion, une autre fois, d'en donner un exemple.

3. *La projection oblique.*

On projette la représentation dans l'espace sur un plan, à l'aide de droites oblique à ce plan, mais toutes parallèles à une même direction. Ici encore on pourrait considérer des cas particuliers relativement simples, puisqu' on peut choisir arbitrairement le plan de projection. Mais, comme cette projection ne permet pas d'effectuer d'une façon bien simple les opérations graphiques je ne l'appliquerai pas souvent.

J'en ai déjà donné des exemples à une autre occasion [1]), à propos du système quaternaire eau, alcool, Li^2SO^4, $(NH_4)^2 SO^4$. J'ai pris alors comme plan de projection une des faces et j'ai projeté parallèlement à une des arêtes du tétraèdre.

C. *Trois solides et un solvant.*

Nommant A, B, C les trois solides et W le solvant, on obtient à peu près la fig. 6, qui est la projection orthogonale de la représentation dans l'espace sur la face ABC du tétraèdre.

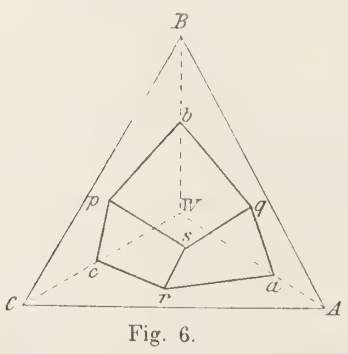


Fig. 6.

Il y a en général trois surfaces de saturation qui s'entrecoupent ou non; il est admis ici que chacune d'elles coupe les deux autres.

Les points a, b, c représentent la solubilité des composantes A, B, C. Les courbes cp et pb sont des courbes de saturation du système ternaire WCB; bq et aq sont celles du système WAB; ar et cr celles du système

[1]) *Zeitschr. f. physik. Chem.*, 59, 641, 1907.

WAC. La représentation apprend immédiatement quelle est la phase à laquelle la courbe de saturation appartient.

Les courbes de saturation du système quaternaire sont représentées par *ps*, *qs* et *rs*. La première correspond aux solutions saturées à la fois par *B* et *C*, la seconde par *A* et *B*, la troisième par *A* et *C*. La solution saturée à la fois par les trois substances solides *A*, *B* et *C* est représentée par *s*.

Ainsi donc, dans ce système il existe, à chaque température et sous chaque pression:

sept points de saturation, dont un quaternaire (*s*), trois tertiaires (*p*, *q* et *r*) et deux binaires (*a*, *b*, *c*);

neuf courbes de saturation, dont trois quaternaires (*ps*, *qs* et *rs*) et les autres ternaires,

et trois surfaces de saturation, toutes quaternaires.

Il résulte des développements précédents qu'en général la surface de saturation d'une composante s'étend jusqu'aux arêtes et aux faces qui aboutissent au sommet représentatif de cette composante.

Il se peut que chaque point de la surface représente une solution stable (fig. 1), mais il se peut aussi qu'une partie seulement représente des solutions stables, et le reste des solutions métastables (figg. 2, 4, 5, 6); les portions qui correspondent aux solutions métastables sont omises dans les figures.

II. L'existence de combinaisons binaires.

Je ne mentionnerai que quelques-uns des nombreux cas qui peuvent se présenter ici.

A. *Il n'y a qu'une combinaison binaire.*

1. Si l'on prend les quatre composantes *Z*, *W*, *M*, *A*, dont *Z* seule est solide aux valeurs considérées de *T* et *P*, et que Z_1 soit une combinaison de *Z* et *W* (un hydrate si *W* est de l'eau), on obtient les relations très simples représentées fig. 7.

Considérons d'abord le système ternaire *ZWM*; la combinaison Z_1 qui se présente dans ce système est représentée par le point Z_1 sur le côté *WZ*. Il y a maintenant deux courbes de saturation, celles de Z_1 et *Z*; la première est représentée par *wr*, la seconde par *rm*. De même

pour le système ternaire ZWA; la courbe de saturation de Z_1 est représentée par ws, celle de Z par sa. Mais dans le système ZMA les conditions sont plus simples; là Z est la seule substance solide et ma est sa courbe de saturation.

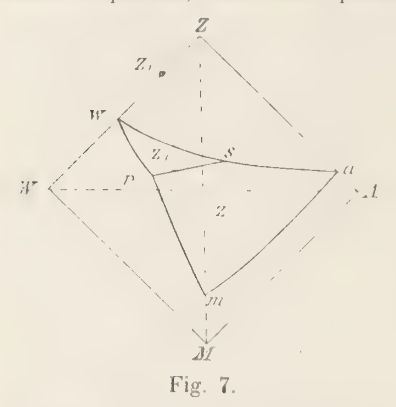


Fig. 7.

Il est clair que les équilibres quaternaires sont représentés par deux surfaces de saturation, *wrs* et *rsam*; la première est la surface de saturation de Z_1, la seconde celle de Z; elles sont indiquées par ces lettres dans la figure.

Outre ces solutions saturées de Z ou Z_1, on a encore toute une série de solutions saturées à la fois de Z et Z_1; elles sont données par rs, la courbe d'intersection des deux surfaces de saturation.

Nous sommes partis de cette idée, que dans le système ternaire ZWM il y a deux courbes de saturation, de Z_1 et Z (wr et rm). Or, nous avons trouvé plus haut que tous les systèmes ternaires contenant les composantes W et Z ont des portions d'isotherme semblables; comme dans le système ZWM la portion d'isotherme correspondant aux substances W et Z se compose des deux courbes de saturation Z_1 et Z, il faut qu'il en soit ainsi de tout système ternaire contenant les deux substances W et Z. Les deux courbes de saturation Z_1 et Z doivent donc exister non seulement dans le système WZA, mais encore dans tout autre système $WZ\ L_p$ (L_p étant un mélange de M et A). Il en résulte évidemment tout ce que nous avons déjà dit de la fig. 7.

Mais les circonstances pourraient être tout autres. Considérons d'abord la forme générale de la surface de saturation d'une combinaison binaire Z_1. On sait que la courbe de saturation d'une combinaison binaire dans un système ternaire aboutit en deux points, situés sur le côté du triangle qui contient la combinaison, et notamment de telle façon que la combinaison est située entre les deux.

Si l'on prolonge donc la courbe wr du triangle ZWM, il faut qu'elle aboutisse quelque part entre Z_1 et Z.

Il est facile de voir que la surface de saturation d'une combinaison binaire dans un système quaternaire doit également aboutir en deux pareils points et s'étendre jusqu'à deux surfaces limites du tétraèdre.

On voit aisément aussi que l'isotherme peut présenter trois formes réellement différentes; lorsque les surfaces de saturation Z_1 et Z ne s'entrecoupent pas, il se peut que Z seul représente des états stables, ou bien il est possible que Z_1 et Z représentent des états stables. Mais s'il y a intersection des deux surfaces, il n'y a qu'une seule courbe d'intersection et l'une des parties de chaque surface représente des états stables, l'autre des solutions instables.

2. Examinons maintenant le cas où, en dehors de la combinaison Z_1, il y a encore deux composantes, Z et U, qui existent à l'état solide, alors que W et A sont liquides. Dans le système ternaire WZU l'isotherme peut appartenir à deux types tout à fait différents; elle peut notamment se composer des trois courbes de saturation de Z_1, Z et U,

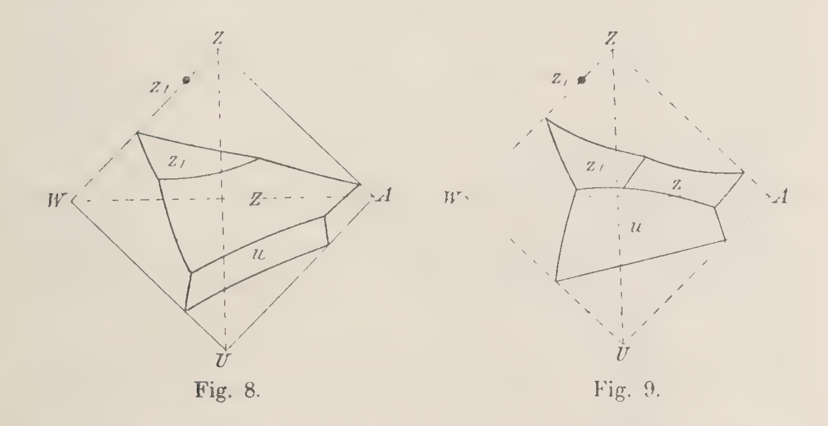


Fig. 8. Fig. 9.

ou bien n'en contenir que deux, Z_1 et U, la courbe de saturation de Z ayant disparu. Le premier cas est représenté dans la fig. 8, le second dans la fig. 9. Puis, on voit aisément que l'isotherme du système ZWA se compose des deux courbes de saturation Z_1 et Z, celle du système ZUA des courbes de saturation Z et U, et celle du système WAU de la seule courbe de saturation de U.

Il s'ensuit que les équilibres quaternaires sont représentés par trois surfaces de saturation Z_1, Z et U, et que les circonstances sont celles rendues par la fig. 8 ou celles rendues par la fig. 9.

Dans la fig. 8 les surfaces de saturation forment deux courbes d'intersection: l'une d'elles représente toute une série de solutions saturées de $Z_1 + Z$, l'autre des solutions saturées de $Z + U$.

Dans la fig. 9 il y a trois courbes d'intersection, représentant des

solutions saturées de $Z_1 + U$, $Z_1 + Z$ ou $Z + U$. Le point d'intersection de ces trois courbes fait connaître la solution saturée à la fois de Z_1, Z et U.

Les deux types peuvent se transformer l'un dans l'autre par changement de température; en effet, à mesure que la température s'élève, le point de rencontre des trois surfaces de saturation (fig. 9) se déplace vers la face WZU, dans laquelle il finit par se trouver. Cela se produit à la température où il existe dans le système ternaire une solution saturée à la fois de Z_1, Z et U; c'est donc la température de transformation de Z_1 en Z, dans une solution non seulement saturée par ces deux corps, mais encore par U.

Elevons maintenant la température au-dessus de ce point; alors les circonstances sont celles représentées par la fig. 8. A mesure que la température s'élève, la surface de saturation Z_1 se rétrécit de plus en plus, et elle disparaît à la température de transformation de Z_1 en Z. Il ne reste plus alors que les surfaces de saturation de Z et U. La surface de saturation Z_1 n'a évidemment pas encore disparu à ce moment, mais elle ne représente plus que des états métastables.

Dans les développements qui précèdent nous sommes partis de cette supposition que les surfaces de saturation s'entrecoupent; si cette hypothèse tombe, il y a plusieurs cas qui deviennent possibles, mais j'abandonne leur examen au lecteur.

Nous avons supposé que des quatre substances A, W, Z et U il y en a deux qui sont solides (Z et U) et que l'une d'elles (Z) forme avec l'un des solvants (W) une combinaison Z_1. Nous allons examiner maintenant le cas où ce sont les deux solides Z et U qui forment une combinaison, que nous nommerons V. Nous avons donc affaire au système quaternaire $WAZU$, où en dehors des composantes Z et U il y a encore leur combinaison V qui existe à l'état solide. Ce cas est fourni par le système eau — alcool éthylique — $Ag\,NO^3$ — $NH^4\,NO^3$; il se forme notamment la combinaison $AgNO^3 . NH^4NO^3$.

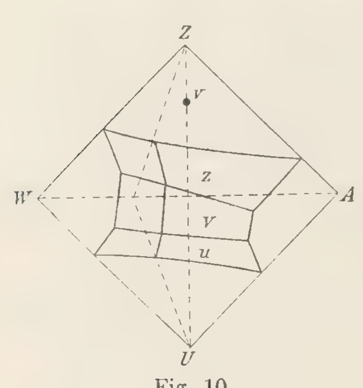


Fig. 10.

Dans le système ternaire WZU l'isotherme se compose des deux

courbes de saturation des composantes *Z* et *U* et de celle du composé *V*; dans la fig. 10 ces courbes sont représentées dans le triangle *WZU*; le point *V* représentant la combinaison doit se trouver évidemment sur le côté *ZU* du tétraèdre. D'après le principe de la „similitude des portions d'isothermes" il faut que l'isotherme de chaque système ternaire ZUL_p se compose des trois courbes de saturation *Z*, *U* et *V*. Que l'on prenne donc pour L_p soit *W*, ou *A*, ou un mélange de ces deux, il faut toujours que les isothermes se composent des trois courbes de saturation

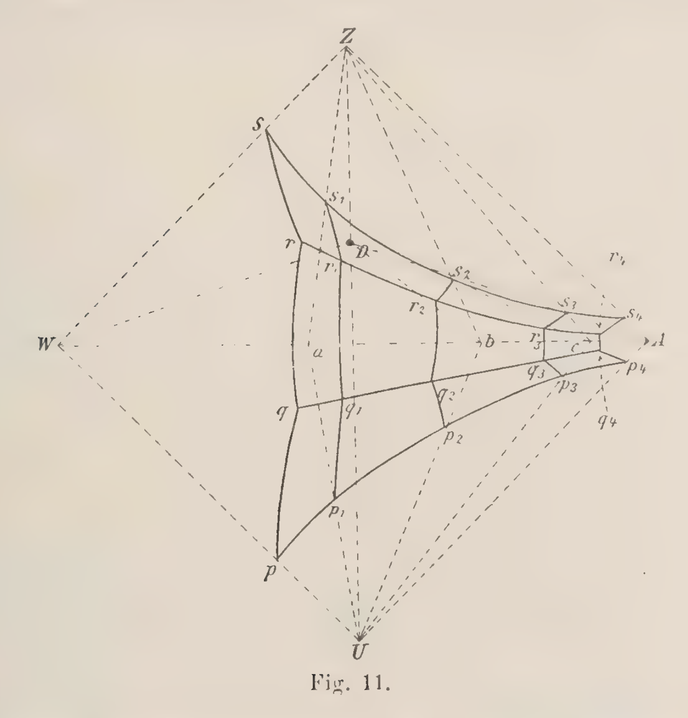


Fig. 11.

U, *V* et *Z*. Il s'ensuit immédiatement que la situation des trois surfaces de saturation doit être telle, que chaque plan mené par le côté *ZU* les coupe suivant trois courbes; les circonstances sont donc celles représentées par la fig. 10. Les surfaces *Z* et *U* sont les surfaces de saturation des deux composantes *Z* et *U*; *V* est celle de la combinaison *V*; les deux courbes d'intersection représentent des solutions saturées, les unes de $Z + V$, les autres de $U + V$.

Si l'on mène un plan par *V* et par le côté *WA*, tous les points de ce plan représentent des phases qui contiennent *Z* et *U* dans le même rap-

port que V. Si ce plan ne coupe que la surface de saturation V, V se dissout sans décomposition non seulement dans W et A mais encore dans L_p (les mélanges de W et A). S'il ne coupe que la surface de saturation Z, V se dissout dans W, A et L_p en se décomposant avec formation de Z; enfin V se décompose avec séparation de U, lorsque le plan WAV ne coupe que la surface de saturation U.

Il peut évidemment arriver encore, que le plan VWA coupe à la fois deux ou trois des surfaces de saturation. Si tel est le cas, c'est évidemment la composition de L_p que détermine si V est décomposé ou non par L_p et quelle est la composante qui est séparée par la décomposition.

Le système eau—alcool éthylique — $AgNO^3$ — NH^4NO^3.

Ce système offre à 30° les circonstances que nous avons esquissées ci-dessus; elles sont représentées dans la fig. 11, où W = eau, A = alcool éthylique, $Z = AgNO^3$, $U = NH^4NO^3$. La situation du point D, qui représente le sel double $AgNO^3 . NH^4NO^3$, est facile à trouver; ce sel contient notamment 68 % $AgNO^3$ et 32 % NH^4NO^3, de sorte que, si O est le point d'intersection de WA et ZU, $OD = \frac{68-32}{2} = 18$.

Avant de traiter les équilibres quaternaires, je veux d'abord parler des équilibres ternaires.

a. Le système eau—alcool — $AgNO^3$.

Il n'y a qu'une seule courbe de saturation, représentée par la courbe $ss_1 s_2 s_3 s_4$ dans le triangle WZA; s représente la solubilité de $AgNO^3$ dans l'eau, s_4 celle dans l'alcool. Il résulte immédiatement de la situation de cette courbe, que la solubilité du nitrate d'argent diminue continuellement, à mesure que la proportion d'alcool dans la solution augmente. Le tableau 7 contient les résultats des déterminations de solubilité.

Tableau 7.

Compositions en poids des solutions saturées de nitrate d'argent à 30°.

% W	27.0	27.71	30.80	32.10	31.40	28.95	27.91	20.92	6.83
% A	—	2.8	13.67	20.13	25.85	37.26	44.54	64.42	86.54
% Z	73.0	69.49	55.53	47.77	42.75	33.79	27.55	14.66	6.63

b. Le système eau—alcool — NH^4NO^3.

Il en a déjà été question plus haut.

c. Le système eau—$AgNO^3$ — NH^4NO^3.

L'isotherme de 30° se compose de trois courbes de saturation, représentées par *sr*, *rq* et *qp* dans la fig. 11; *sr* représente les solutions saturées de $AgNO^3$ solide, *qp* celles saturées de NH^4NO^3 solide; les solutions saturées par la combinaison solide $AgNO^3 . NH^4NO^3 = D$ sont représentées par *rq*. Comme la courbe *WD* coupe la courbe de saturation *rq*, la combinaison *D* est soluble sans décomposition dans l'eau pure.

Le tableau 8 donne les résultats des déterminations expérimentales. On voit que non seulement les solutions, mais encore leurs restes respectifs ont été analysés.

Tableau 8.

Composition en poids à 30°

	de la solution		du reste		
N°.	°/₀ NH^4NO^3	°/₀ $AgNO^3$	°/₀ NH^4NO^3	°/₀ $AgNO^3$	Phase solide
1	0	73.0	—	—	$AgNO^3$
2	6.59	69.08	0.98	95.61	„
3	15.62	63.27	3.14	94.29	„
4	23.40	58.84	11.37	84.27	$AgNO^3 + D$
5	23.45	58.93	24.85	63.98	$AgNO^3 + D$
6	24.33	57.93	28.95	64.4	*D*
7	26.22	55.32	30.51	64.21	*D*
8	28.86	52.45	—	—	*D*
9	34 47	45.85	—	—	*D*
10	39.60	41.09	33.74	62.23	*D*
11	45.44	35.62	—	—	*D*
12	52.49	29.77	68.95	26.57	$NH^4NO^3 + D$
13	52.11	29.86	—	—	$NH^4NO^3 + D$
14	52.89	29.66	50.12	40.31	$NH^4NO^3 + D$
15	54.12	27.75	85.89	9.43	NH^4NO^3
16	58.64	21.31	85.10	7.10	„
17	63.59	12.51	87.60	4.35	„
18	70.1	0	—	—	„

On voit que la solution *r*, c. à d. celle saturée à la fois de $AgNO^3$ et du sel double, a été analysée deux fois et la solution *q*, saturée à la fois par NH^4NO^3 et le sel double, trois fois.

La composition de la phase solide à été déterminée par ma méthode des restes; si l'on représente dans un triangle les solutions et leurs restes respectifs et qu'on mène par les points représentatifs les droites de jonction, les phases solides sont faciles à obtenir. Il va de soi que cette construction peut s'effectuer aussi dans la fig. 11; il suffit alors de porter les phases sur la fig. 11 de la façon qui convient.

Si l'on représente de nouveau par O le point d'intersection de WA et ZU et que l'on compte positivement les directions de O vers W et Z, on a

$$x = \frac{W - A}{2}, \quad y = \frac{Z - U}{2}.$$

Appliquant ceci p. ex. à la solution 10 du tableau 8, en tenant compte de ce que la teneur en eau de cette solution est

$$100 - 39{,}60 - 41{,}09 = 19{,}31\ \%$$

et celle de l'alcool 0 %, on trouve que $x = 9{,}65$ et $y = 0{,}75$. On trouve de la même façon pour le reste correspondant $x = 2{,}01$ et $y = 14{,}23$. La ligne de jonction passe alors par le point D, de sorte que la solution 10 est saturée du sel double solide D.

d. Le système alcool — $AgNO^3$ — NH^4NO^3.

Ce système n'a pas été examiné; dans l'alcool absolu les deux substances sont peu solubles. D'après le principe de la similitude des isothermes il faut, s'il n'y a pas de combinaison avec l'alcool, que l'isotherme se compose de trois courbes de saturation représentées dans la figure par $s_4 r_4$, $r_4 q_4$ et $p_4 q_4$.

e. Le système quaternaire.

En partant de $AgNO^3$, NH^4NO^3 et un alcool contenant de l'eau L_a, on peut déterminer l'isotherme dans le système ternaire $AgNO^3$ — NH^4NO^3 — L_a; s'il n'y a pas de combinaisons avec l'alcool, il faut que l'isotherme se compose des mêmes courbes de saturation que dans le système $AgNO^3$ — NH^4NO^3 — eau, quelle que soit la composition de L_a.

Lorsque l'alcool aqueux contient 41,8 % d'alcool et 58,2 % d'eau, le point a représente le mélange L_a si $Oa = 8{,}2$. On retrouve alors les trois courbes de saturation, $s_1 r_1$, $r_1 q_1$ et $q_1 p_1$, dans le plan aZN.

Tableau 9.

Compositions en poids à 30°

(L_a contient 41,8 °/₀ d'alcool et 58,2 °/₀ d'eau)

	de la solution		du reste		
N°.	°/₀ NH^4NO^3	°/₀ $AgNO^3$	°/₀ NH^4NO^3	°/₀ $AgNO^3$	Phase solide
1	0	45.0	—	—	$AgNO^3$
2	6.41	46.65	1.29	89.56	„
3	13.18	47.69	—	—	„
4	20.86	48.33	11.61	77.78	$AgNO^3 + D$
5	21.07	48.49	±20	±60	$AgNO^3 + D$
6	22.07	46.71	28.19	58.67	D
7	29.07	37.68	31.20	59.24	D
8	44.50	24.87	50.67	33.58	$NH^4NO^3 + D$
9	44.87	24.90	±50	±30	$NH^4NO^3 + D$
10	49.25	12.12	±60	±10	NH^4NO^3
11	54.2	0	—	—	„

Ce tableau permet de tracer aisément les courbes dans un triangle équilatéral, lorsque L_a est notamment un des sommets du triangle. Mais on peut également porter les déterminations dans la fig. 11: nous prendrons p. ex. pour cela le n°. 7 du tableau 9. La solution contient 100 — 29,07 — 37,68 = 33,25 °/₀ L_a, donc 13,90 °/₀ d'alcool et 19,35 °/₀ d'eau. On trouve ainsi $x = 2,72$ et $y = 4,3$, Si l'on porte les déterminations du tableau 9 dans la fig. 11, on obtient les courbes s_1r_1, r_1q_1 et q_1p_1. On voit que la solution saturée de $AgNO^3 + D$ et celle saturée de $NH^4NO^3 + D$ ont été déterminées deux fois. Si l'on marque encore les compositions des restes dans la fig. 11 et que l'on trace les droites de jonction, on trouve que les solutions de s_1r_1 sont saturées de $AgNO^3$, celles situées sur r_1q_1 sont saturées de D et celles sur q_1p_1 sont saturées de NH^4NO^3.

Comme la droite aD coupe la courbe r_1q_1, le sel double se dissout sans décomposition dans L_a.

J'ai déterminé de même les courbes de saturation dans les systèmes $AgNL_b$ et $AgNL_c$, où L_b contient 71,23 °/₀ d'alcool et L_c 91,3 °/₀. Ces déterminations sont données dans les tableaux 10 et 11.

Tableau 10.

Compositions en poids à 30°

(L_b contient 71,23 °/₀ d'alcool et 28,77 °/₀ d'eau)

N°.	de la solution °/₀ NH^4NO^3	°/₀ $AgNO^3$	du reste °/₀ NH^4NO^3	°/₀ $AgNO^3$	Phase solide
1	0	19.0	—	—	$AgNO^3$
2	4.36	22.14	—	—	„
3	9.90	24.28	4.44	69.43	„
4	11.61	25.59	7.34	89.98	$AgNO^3 + D$
5	20.14	18.01	26.66	44.05	D
6	27.59	14.84	29.88	38.63	D
7	28.87	14.65	59.32	28.16	$NH^4NO^3 + D$
8	28.23	6.77	±40	± 6	„
9	29.	0	—	—	„

Tableau 11.

Compositions en poids à 30°

(L_c contient 91.3 °/₀ d'alcool et 8.7 °/₀ d'eau)

1	0	7.0	—	—	$AgNO^3$
2	2.20	7.70	0.94	76.46	„
3	7.23	9.38	2.92	77.32	„
4	4.67	8.47	10.79	72.33	$AgNO^3 + D$
5	4.68	8.43	± 7	±15	$AgNO^3 + D$
6	4.82	8.72	± 6	±15	$AgNO^3 + D$
7	5.74	6.58	21.78	43.96	D
8	9.63	4.30	26.16	39.35	$NH^4NO^3 + D$
9	9.64	4.27	34.20	29.48	$NH^4NO^3 + D$
10	9.73	4.30	49.36	9.12	$NH^4NO^3 + D$
11	9.42	2.09	56.54	1.14	NH^4NO^3
12	9.0	0	—	—	„

Le n°. 3 représente un point du prolongement métastable de la courbe de saturation du nitrate d'argent.

La droite Db coupe la courbe q_2r_2; le sel double se dissout donc sans décomposition dans de l'alcool à 71,23 °/₀; mais il n'en est plus ainsi

dans de l'alcool à 91,3 %; la droite cD coupe notamment la courbe r_3s_3, ce qui fait que le sel double se décompose dans ce mélange avec dépôt de $AgNO^3$.

Résumant les résultats de cet examen, on voit qu'au point de vue de la décomposition du sel double il y a un mélange limite d'alcool et d'eau; si le mélange contient plus d'eau que ce mélange limite, le sel double se dissout sans décomposition, mais dans un alcool plus concentré il se dépose du nitrate d'argent.

Si l'on mène des surfaces par les courbes de saturation ainsi trouvées, on en obtient trois; celles ci s'entrecoupent suivant les courbes $rr_1r_2r_3r_4$ et $qq_1q_2q_3q_4$. Leur situation peut s'obtenir à l'aide des tableaux 12 et 13.

Tableau 12.

Composition en poids des solutions saturées de $AgNO^3 + D$ à 30°.

% d'eau	% d'alcool	% NH^4NO^3	% $AgNO^3$
17.68	0	23.42	58.90
17.82	12.8	20.97	48.41
18.07	44.73	11.61	25.59
7.54	79.2	4.72	8.54

Tableau 13.

Composition en poids des solutions saturées de $NH^4NO^3 + D$ à 30°.

% d'eau	% d'alcool	% NH^4NO^3	% $AgNO^3$
17.74	0	52.50	29.76
17.71	12.72	44.68	24.89
16.25	40.23	28.87	14.65
7.49	78.55	9.67	4.29

Le système eau—alcool éthylique — $AgNO^3$ — KNO^3.

Les équilibres qui se présentent dans ce système à 30° sont semblables à ceux du système précédent; si l'on imagine que dans la fig. 11 U représente KNO^3, cette figure donne schématiquement les équilibres dans le nouveau système, à 30°. Nous allons d'abord examiner les systèmes ternaires.

a. Le système eau—alcool — $AgNO^3$.

b. Le système eau—alcool — KNC^3.

Ces deux systèmes ont déjà été traités.

c. Le système eau — $AgNO^3$ — KNO^3.

Dans ce système aussi il se forme un sel double $D = AgNO^3.KNO^3$; le point représentatif D est facile à porter sur la fig. 11. L'isotherme se compose encore une fois de trois courbes de saturation; sr représente les solutions saturées de $AgNO^3$ solide, rq celles saturées du sel double et qp celles saturées de KNO^3.

Bien que l'isotherme de ce système soit donc semblable à celle du système eau — $AgNO^3$ — NH^4NO^3, il y a néanmoins une grande différence. Le point q se trouve notamment comme r à l'intérieur du triangle WZD, ce qui fait que la droite WD ne coupe plus la courbe de saturation (rq) du sel double, mais celle (pq) du nitrate de potassium. Il s'ensuit que le sel double se décompose par l'eau et qu'il se précipite du nitrate de potassium.

A l'aide du tableau 14, qui donne non seulement les compositions des solutions, mais encore celles des restes correspondants, la situation des isothermes peut être exactement déterminée, ainsi que la composition des phases solides avec lesquelles les solutions sont en équilibre. On voit que la solution saturée à la fois par le sel double et le nitrate de potassium a été analysée deux fois.

Tableau 14.

Composition en poids à 30°

	de la solution		du reste		
N⁰.	% KNO^3	% $AgNO^3$	% KNO^3	% $AgNO^3$	Phase solide
1	0	73.0	—	—	$AgNO^3$
2	5.53	71.65	0.99	93.25	„
3	11.22	69.01	±14	±74	$AgNO^3+D$
4	13.44	65.08	28.17	63.64	D
5	17.38	57.85	28.71	61.07	D
6	25.05	46.32	36.38	54.41	KNO^3+D
7	25.00	46.45	62.68	30.06	KNO^3+D
8	26.58	39.09	±36	±34	KNO^3
9	29.22	23.59	79.84	6.82	„
10	30.45	11.51	80.90	3.21	„
11	31.3	0	—	—	„

d. Le système alcool — $AgNO^3$ — KNO^3.

D'après le principe de la correspondance des portions d'isotherme, l'isotherme doit être semblable à celle du système précédent; elle n'a pas été déterminée expérimentalement.

e. Le système quaternaire.

Des équilibres quaternaires seule l'isotherme du système $AgNO^3$ — KNO^3 — L, où L est une solution aqueuse d'alcool à 51,6 %, a été déterminée. Cette isotherme se compose de nouveau de trois courbes de saturation, et il résulte de leur situation, que cet alcool mélangé d'eau décompose le sel double en précipitant KNO^3. Le tableau 15 contient les déterminations.

Tableau 15.

Composition en poids à 30 %

(L contient 51,6 % d'alcool et 48,4 % d'eau)

	de la solution		du reste		
N°.	% KNO^3	% $AgNO^3$	% KNO^3	% $AgNO^3$	Phase solide
1	0	37.0	—	—	$AgNO^3$
2	2.62	36.94	20.85	51.52	$AgNO^3 + D$
3	4.26	21.28	42.44	30.93	$KNO^3 + D$
4	4.11	16.47	56.3	7.64	KNO^3
5	4.55	5.15	49.05	2.41	„
6	4.8	0	—	—	„

On voit que de la courbe de saturation du sel double les deux ex-

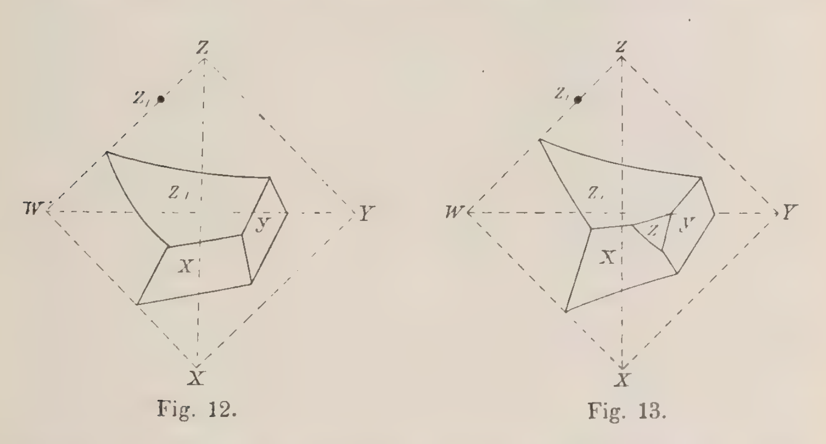


Fig. 12. Fig. 13.

trémités ont seules été déterminées; cela suffit cependant pour recon-

naître que le sel double ne peut se dissoudre sans décomposition dans ce mélange d'eau et d'alcool.

3. Nous avons encore à considérer le cas où, en dehors de la combinaison binaire, chacune des trois composantes se présente à l'état solide.

Soient W le dissolvant, X, Y, Z les trois substances solides; admettons que Z forme avec le dissolvant une combinaison solide Z_1, p. ex un hydrate si W = eau.

Les circonstances les plus simples qui peuvent se présenter sont représentées fig. 12; l'isotherme se compose de trois surfaces de saturation seulement, X, Y et Z_1. La surface de saturation Z existe aussi évidemment et s'étend jusqu'aux faces du tétraèdre qui se rencontrent en Z; seulement elle est située au-dessus des parties stables des surfaces de saturation X, Y et Z_1. Ainsi donc, ni dans les systèmes ternaires ni dans les systèmes quaternaires il n'y a de solutions pouvant coexister à l'état stable avec Z.

Les circonstances représentées dans les fig. 13 sont un peu différentes; en dehors des surfaces de saturation de la fig. 12 on trouve encore la surface Z, de sorte que chacune des quatre substances solubles peut se présenter comme phase solide. En tout il y a six courbes de saturation quaternaires, représentant les solutions des équilibres: $XZ_1 L$, XZL, XYL, $YZ_1 L$, YZL et $ZZ_1 L$, et trois points de saturation quaternaires, représentant les solutions saturées de XYZ, XZZ_1 et YZZ_1.

Ainsi que le montrent les systèmes ternaires WZX et WZY, il n'y a pas encore de solutions ternaires saturées de Z.

Les circonstances indiquées par la fig. 13 peuvent être considérées comme résultant de celles de la fig. 12 par une élévation de température. Dans la fig. 12 la surface de saturation Z est encore toute entière audessus des parties stables des trois autres surfaces de saturation; dans la fig. 13 elle les coupe autour du point où ces trois surfaces se rencontrent.

On peut se demander maintenant s'il ne pourrait pas se présenter un autre cas encore, p. ex. celui où la partie stable de la surface de saturation apparaîtrait, non pas au point où les surfaces de saturation X, Y et Z se rencontrent, mais p. ex. au point où les surfaces Z_1 et Y aboutissent sur la face XYZ. On comprend sans difficulté que cela est impossible, de sorte que le champ du solide Z ne peut pas apparaître sur les bords, mais doit apparaître et disparaître à l'intérieur du tétraèdre.

La transition entre les figg. 12 et 13 a lieu lorsque la surface de saturation Z n'est plus représentée que par un point, notamment le point

d'intersection des surfaces de saturation X, Y et Z_1. A ce moment les phases X, Y, Z, Z_1 et L peuvent coexister. Or, L peut avoir deux compositions par rapport aux phases solides; L peut notamment être situé à l'intérieur ou à l'extérieur du tétraèdre, dont les sommets sont Z, Z_1, X et Y.

Dans les considérations précédentes nous sommes toujours partis de cette supposition, que L est extérieur à ce tétraèdre; il est évident qu'en fournissant de la chaleur on produit alors la réaction :

$$X + Y + Z_1 \rightleftarrows L + Z.$$

Au-dessous de la température de transformation on n'observe que l'équilibre $X + Y + Z_1 + L$ (fig. 12) et au-dessus les équilibres $X + Y + Z + L$, $X + Z + Z_1 + L$ et $Y + Z + Z_1 + L$ (fig. 13).

A mesure que la température, à laquelle se rapporte la fig. 13, s'élève, la surface Z s'étend davantage et se rapproche des faces WZX et WZY; si nous supposons que c'est WZY qui est coupée la première, la fig. 13 se transforme en fig. 14. La différence entre les deux est évidente; les équilibres quaternaires ZZ_1YL et Z_1YL de la fig. 13 ont disparu dans la fig. 14, et dans cette dernière le système WZY offre la courbe de saturation de Z, ce qui n'est pas le cas dans la fig. 13.

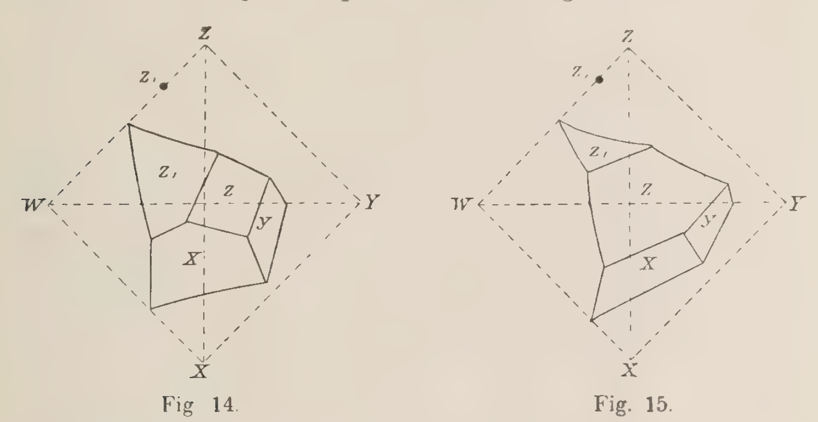


Fig 14. Fig. 15.

Entre les figg. 13 et 14 il y a une forme de transition, qui résulte des deux en imaginant que la surface Z n'a plus qu'un seul point dans la face WZY. A la température qui s'y rapporte, le système ternaire WZY offre l'équilibre ZZ_1YL; c'est donc la température de transformation de Z_1 en Z en présence de Y solide et de la solution saturée; la réaction est notamment :

$$Z_1 + Y \rightleftarrows L + Z.$$

La transformation qui a eu lieu dans la face WZY se reproduira dans le plan WZX, à une température plus élevée encore: on obtient alors les circonstances représentées fig. 15; les équilibres ZZ_1XL et Z_1XL de la fig. 14 ont disparu. Dans les deux systèmes ternaires WZX et WZY on a alors des courbes de saturation Z_1 et la surface de saturation Z s'étend sans interruption de la face WZX à la face WZY. Il est clair que la température à laquelle se produit la transition entre les figg. 14 et 15 est la température de transformation de Z_1 en Z, en présence du solide X et de la solution saturée.

Si la température est élevée au point que l'on a atteint la température de transformation de Z_1 en Z en présence d'une solution saturée, la surface de saturation Z_1 de la fig. 15 disparaît en un point de l'arête WZ. Il ne reste plus alors que les surfaces de saturation des composantes X, Y et Z, de sorte qu'on retrouve les mêmes circonstances que dans la fig. 6, mais projetées d'une autre façon.

Nommons

T_1 la température de transformation $Z_1 \rightleftarrows Z + L$

T_2 „ „ $Z_1 + X \rightleftarrows Z + L$

T_3 „ „ $Z_1 + Y \rightleftarrows Z + L$

T_4 „ „ $X + Y \rightleftarrows Z + L$;

on a $T_1 > T_2 > T_3 > T_4$.

Au-dessous de T_4 les isothermes ont l'allure de la fig. 12; à T_4 on a la forme de transition de la fig. 12 en fig. 13; entre T_4 et T_3 les circonstances sont celles de la fig. 13; à T_3 la fig. 13 se transforme en fig. 14, qui se transforme à son tour en fig. 15 à la température T_2; enfin, à T_1 la surface de saturation Z_1 disparaît.

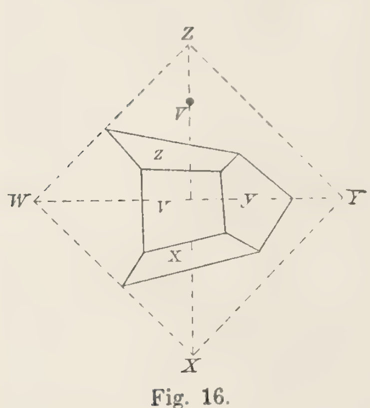


Fig. 16.

Dans les cas mentionnés jusqu'ici nous sommes partis de cette supposition, qu'une des composantes (Z) forme une combinaison (Z_1) avec le dissolvant (W). Nous allons maintenant considérer le cas représenté fig. 16, où deux des solides, X et Z, forment une combinaison V.

Si W et Y étaient tous deux des dissolvants, nous aurions les circonstances déjà exprimées dans la fig. 10; il n'y aurait alors, dans la fig. 16, que les trois surfaces de saturation Z, Y et X, qui se prolongeraient jusqu'à la face XZY. Mais, comme V existe comme phase solide, nous devons encore introduire la surface de saturation V, ce qui fait qu'une partie des surfaces de saturation Z, Y et X disparaît. Nous obtenons ainsi les circonstances exprimées par la fig. 16, avec les quatre surfaces de saturation Z, Y, X et V. Il y a en outre cinq courbes de saturation quaternaires ZVL. XVL, YVL, ZYL et XYL et deux points de saturation quaternaires $VZYL$ et $VXYL$.

Nous allons maintenant modifier la température dans un sens tel que la combinaison V disparaît; nous supposerons notamment qu'à la température T_n le composé V se sépare par chauffage en ses deux composants X et Z, de sorte qu'il se produit la réaction:

$$V \rightleftarrows X + Z.$$

A mesure que la température s'élève, la surface de saturation V se rétrécit de plus en plus, et elle disparaît à la température T_n d'une façon toute particulière. Les deux courbes ZVL et XVL vont en se rapprochant et à T_n même elles se confondent sur toute leur longueur, de sorte qu'on a à T_n toute une série de solutions saturées à la fois de Z, X et V. L'équilibre $Z + X + V + L$ n'existe donc pas pour toute une série de températures, mais pour une température seulement, savoir T_n. Pour s'en assurer on n'a qu'à mener par l'arête ZX des plans qui coupent les surfaces de saturation Z, V et X. D'après le principe de la correspondance des portions d'isotherme les courbes d'intersection doivent être semblables dans tous les plans; si donc la courbe d'intersection V disparaît dans un de ces plans à une température déterminée, il faut qu'il en soit de même dans tous les autres, de sorte que les courbes d'intersection de V et Z et de V et X coïncident dans toute leur étendue.

Si l'on élève la température au-dessus de T_n, on n'a plus que les surfaces de saturation des composantes X, Y et Z, de sorte qu'on retrouve les circonstances déjà précédemment décrites.

Cela est d'ailleurs d'accord avec la réaction:

$$V \rightleftarrows X \text{ et } Z,$$

se produisant à la température T_n. En effet, si les phases V, X, Y, Z

et L coexistent à une température T_1 et que l'on enlève Y et L, il reste un équilibre entre V, X et Z. Cet équilibre n'existe qu'à la température T_u (on suppose toujours que la pression reste constante), de sorte que $T_1 = T_u$. Par chauffage ou refroidissement il se produit entre les cinq phases une réaction, à laquelle V, X et Z participent seules; cette réaction est:

$$V \rightleftarrows X + Z.$$

Au-dessus de T_u on a le système $X + Z + Y + L$, au-dessous $V + X + Y + L$ et $V + Z + Y + L$, ce qui est conforme aux considérations précédentes.

Si des cinq phases on enlève Y ou L, on obtient $V + X + Z + L$ ou $V + X + Z + Y$, et comme V, X et Z ne peuvent coexister qu'à la température T_u, les deux équilibres précédents ne peuvent exister aussi qu'à T_u.

B. *Il y a deux ou plusieurs composés binaires.*

Après les développements précédents il sera superflu de considérer systématiquement ces cas, d'autant plus que j'y reviendrai en traitant de quelques recherches expérimentales.

III. L'existence de phases ternaires et quaternaires.

Le lecteur étendra aisément les considérations précédentes au cas où il présente aussi des phases ternaires et quaternaires; je crois donc pouvoir me passer d'un examen systématique, d'autant plus que j'y reviendrai à propos de recherches expérimentales, et qu'en traitant la question d'une façon générale, à l'aide de la fonction ζ, j'aurai l'occasion d'insister sur divers points.

IV. Influence d'une variation de température ou de pression.

Les diagrammes considérés jusqu'ici s'appliquent tous à une température et à une pression déterminées; si l'on fait varier l'un des deux facteurs, ou les deux à la fois, les figures changent, ainsi que je l'ai déjà fait remarquer pour quelques unes d'entr'elles. Je voudrais en donner encore un exemple et je choisis à cet effet le cas bien simple où les composantes seules se présentent à l'état solide. Nous maintenons la pression constante et ne faisons varier que la température: nous partons

d'ailleurs d'une température assez basse, pour que nous n'ayons affaire qu'aux quatre solides, W, X, Y et Z. En élevant la température, on atteint un point T_a, où il se forme un liquide; comme ce liquide est toujours situé à l'intérieur du tétraèdre, la réaction qui se produit est

$$W + X + Y + Z \rightleftarrows L_a.$$

T_a est donc la température eutectique du système quaternaire.

Si la température dépasse T_a, il se forme les équilibres:

$$WXYL,\ WXZL,\ WYZL \text{ et } XYZL.$$

Si dans la fig. 17 L_a est représenté par a, quatre courbes partent de ce point en allant vers des températures plus élevées:

ab	représente	les solutions de	l'équilibre	$WZXL$
ac	„	„	„	$WZYL$
ad	„	„	„	$WXYL$
ae	„	„	„	$XYZL$;

la direction des flèches est celle d'une élévation de température.

Chacune de ces courbes aboutit en un point des faces limites du tétraèdre; la température s'élève continuellement depuis a jusqu'aux points terminaux, sans passer par un maximum ni un minimum. On démontre aisément, comme je le prouverai plus tard, que dans l'équilibre $PQRL$ il y a un maximum de température (jamais un minimum), lorsque la composition de L est telle, qu'elle soit représentée par un point du plan PQR. Il n'est pas nécessaire que P, Q et R soient des composantes; il se peut que ce soient des composés binaires, ternaires ou quaternaires.

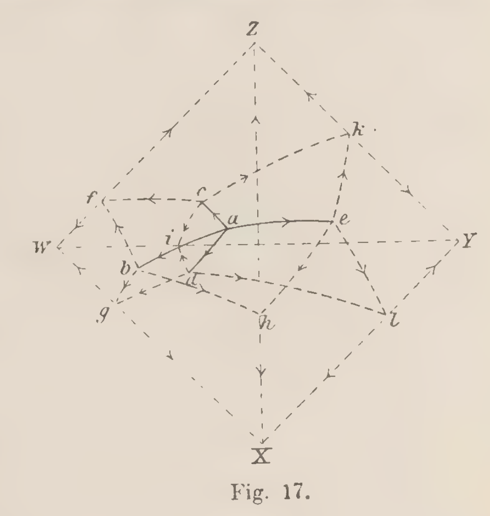


Fig. 17.

Outre les quatre courbes de saturation quaternaires, j'ai tracé aussi

les douze courbes ternaires, en indiquant encore une fois par des flèches le sens de l'augmentation de température. Elles se dirigent des points terminaux des courbes quaternaires vers des températures plus élevées, et aboutissent aux quatres solutions eutectiques binaires: f, k, l, g, h ou i.

En tout on a donc:

une température eutectique quaternaire T_a,

quatre températures eutectiques ternaires T_b, T_c, T_d, T_e,

et six „ „ binaires T_f, T_g, T_h, T_i, T_k et T_l.

La température eutectique quaternaire est plus basse que les trois ternaires, chacune de ces dernières est à son tour inférieure aux trois binaires qui lui correspondent et chacune de celles-ci est de nouveau plus basse que le point de fusion des deux composants correspondants.

C'est ce que l'on peut encore exprimer de la façon plus générale que voici: si les composants seuls sont solides, chaque température eutectique est abaissée par l'addition d'un nouveau composant.

Plus tard nous examinerons cela d'une façon plus générale et plus détaillée.

Toutes ces considérations sont évidemment applicables au cas où X, Y et Z sont des sels et W de l'eau. La seule différence, c'est qu'alors les températures eutectiques, où la glace est la phase solide, sont généralement appelées des températures cryohydratiques; mais il est évident que cette différence n'est pas essentielle et qu'elle est sans importance au point de vue des considérations précédentes.

La fig. 17 permet de déduire aisément les isothermes dans le cas où les quatre composantes sont des phases solides. Supposons que la température soit supérieure à T_a, mais inférieure à T_b, T_c, T_d et T_e. A cette température il correspond sur chacune des courbes ab, ac, ad et ae un point, où les trois surfaces de saturation se rencontrent. On obtient ainsi, à l'intérieur du tétraèdre, un espace limité par les quatre surfaces de saturation W, Z, X et Y. Les points à l'intérieur de cet espace représentent des solutions non saturées. les points extérieurs des solutions sursaturées ou des complexes de solution saturée et de phases solides.

A mesure que la température s'élève cet espace s'étend; si l'on suppose que $T_b > T_c > T_d > T_e$, il atteint d'abord le point b, de sorte qu'en ce point les surfaces de saturation W, Z et X se rencontrent. Si la température s'élève encore un peu, l'espace n'est plus borné seulement par les quatre surfaces de saturation, mais encore par la face WZX.

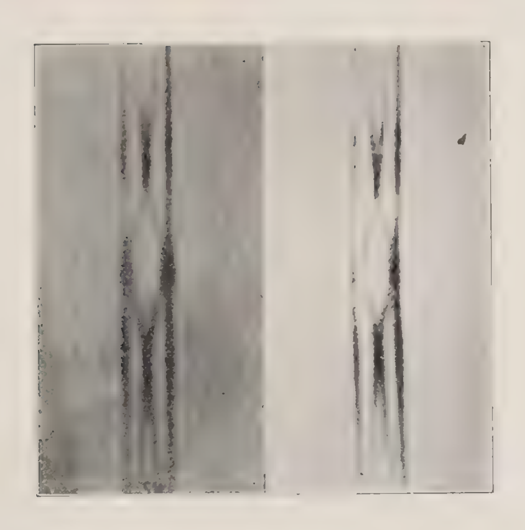
Les extrémités des courbes d'intersection des surfaces de saturation W et Z, Z et X et de X et W sont situées sur les courbes bf, bh et bg et se meuvent vers f, h, g par élévation de température.

Lorsque la température dépasse T_e, les mêmes circonstances se reproduisent sur la face WZY, puis sur la face WXY et enfin sur ZXY, de sorte que l'espace des solutions non saturées est limité par les quatre surfaces de saturation et par les quatre faces du tétraèdre.

Puis les surfaces de saturation se séparent pour disparaître chacune en son sommet correspondant.

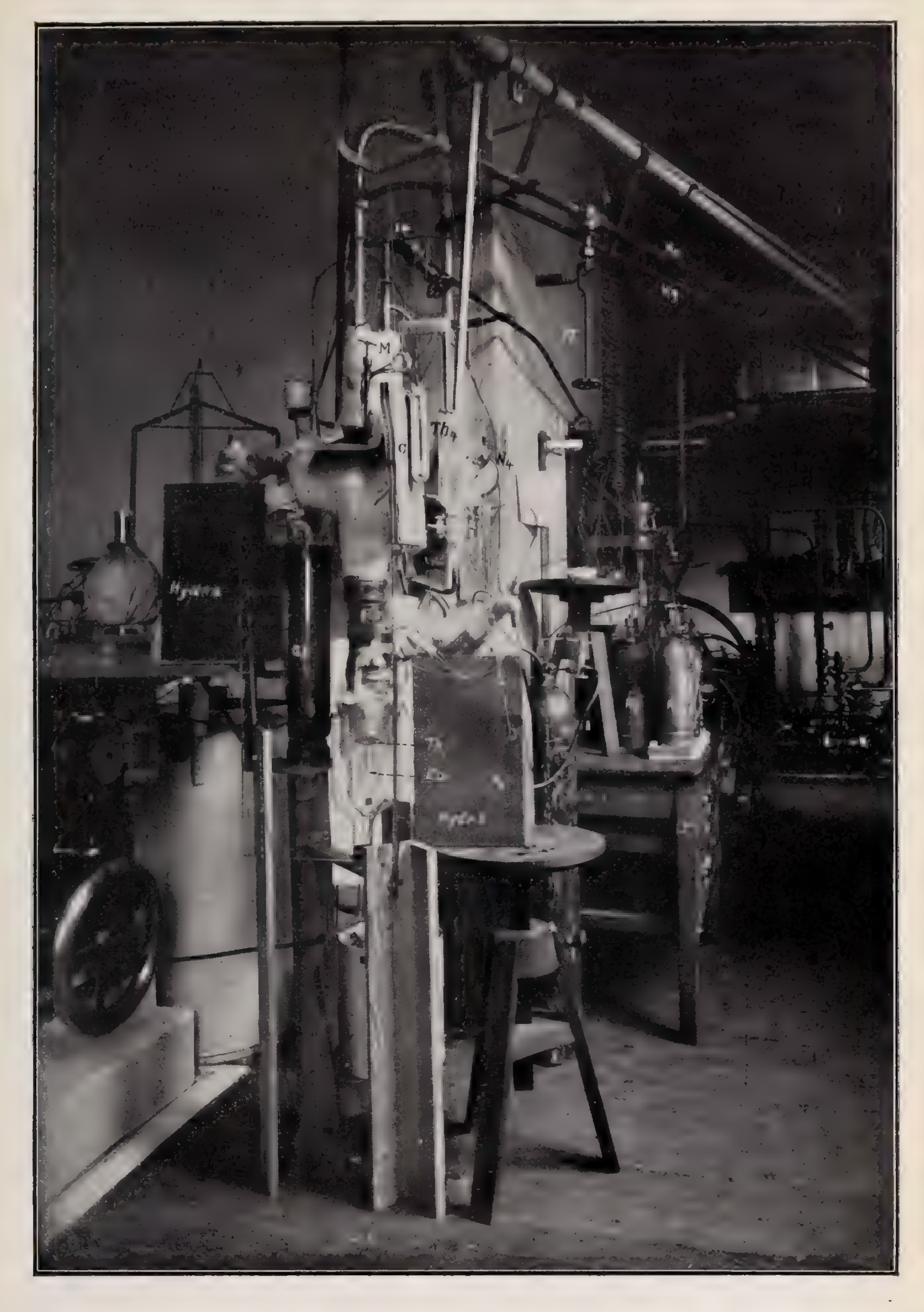
Le cas considéré ici est bien simple; mais les cas plus compliqués s'obtiennent facilement, si l'on considère que les courbes doivent présenter leur maximum de température à l'endroit où elles coupent le plan, mené par les trois points représentant les phases solides.

Leyde, laboratoire de chimie inorganique, octobre 1908.

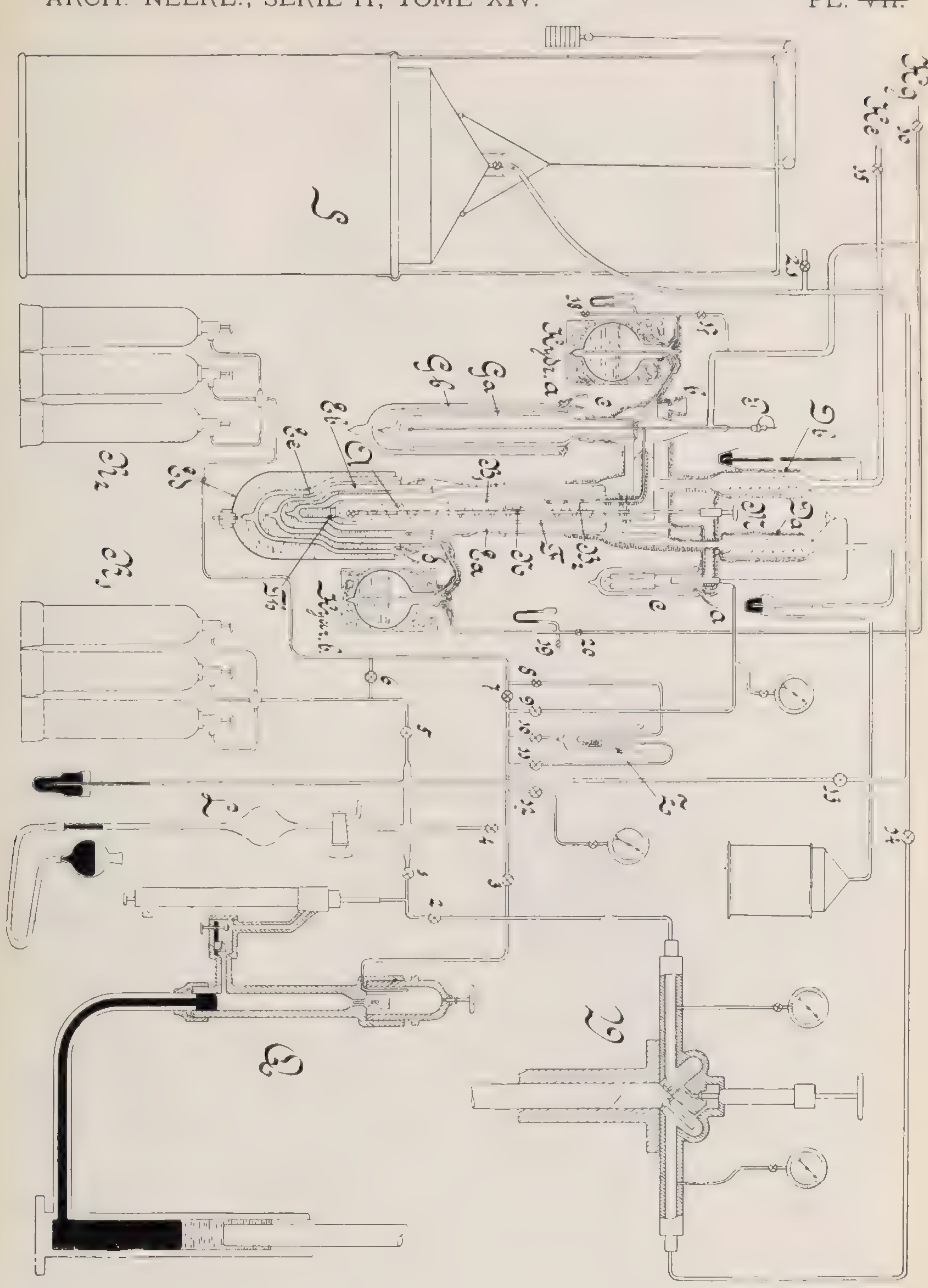


Hg.	5770	5791	1 mm. = 0,12 u. A.
décomposition:	symétrique	asymétrique	
raies médianes:	droites	courbées	

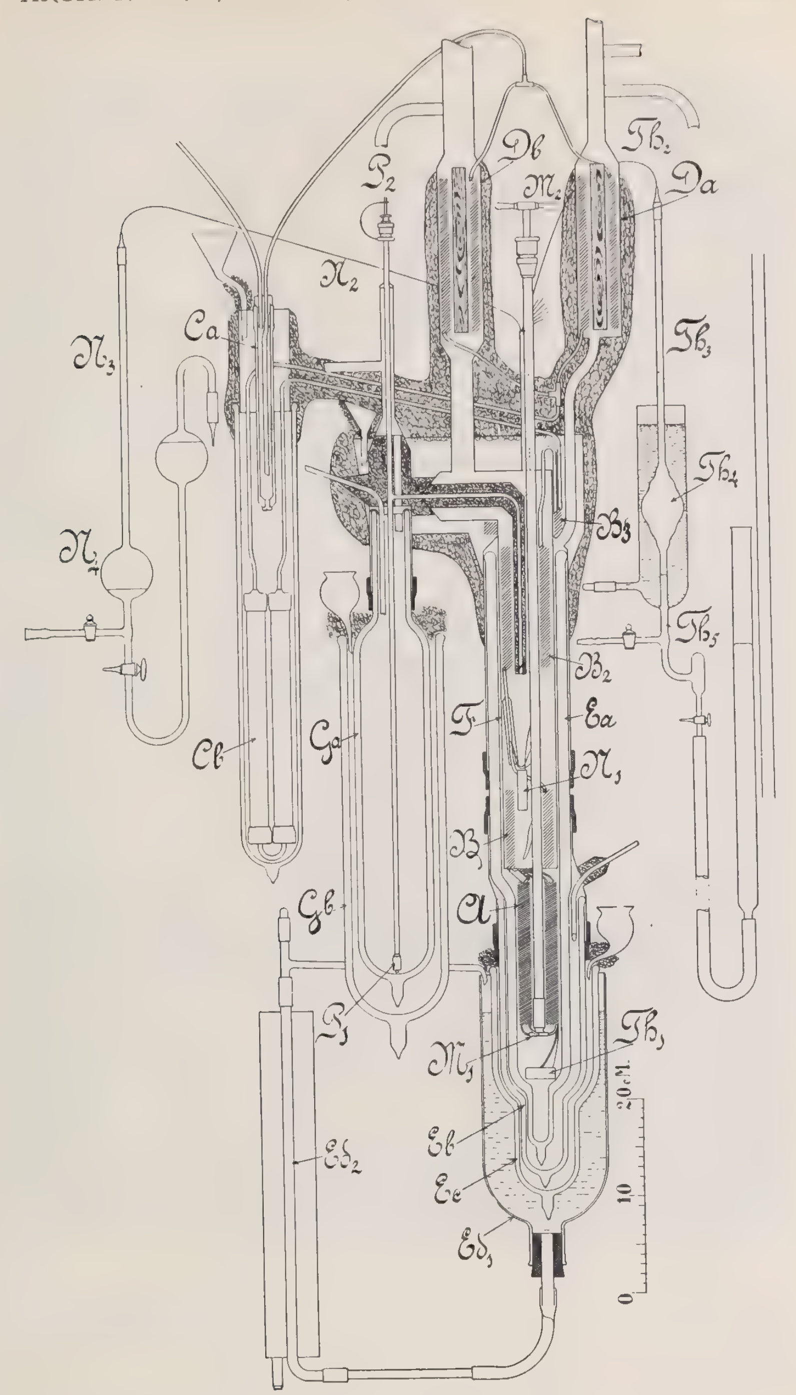
P. Zeeman. Changement de longueur d'onde de la raie médiane d'un triplet dans un champ magnétique.



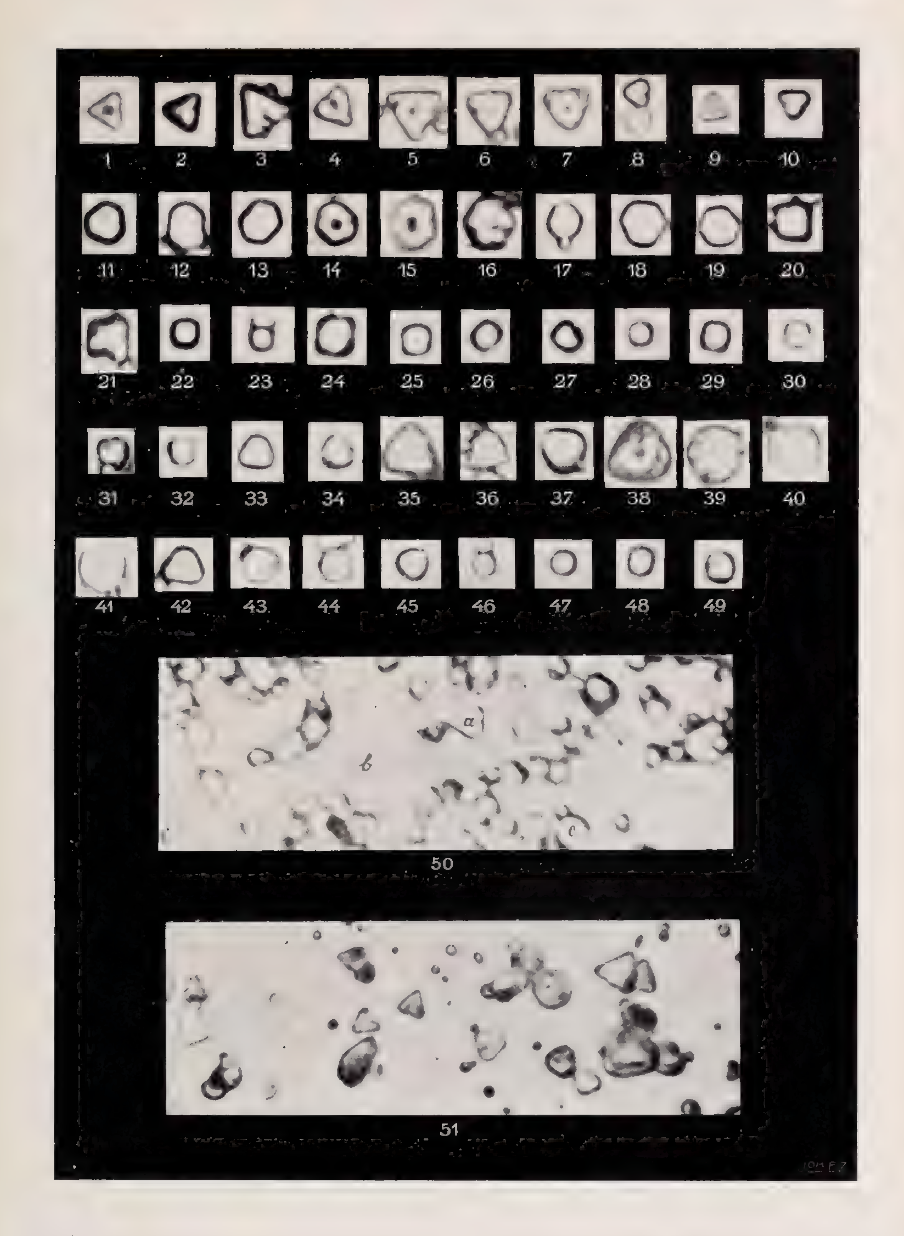
H. KAMERLINGH ONNES. La liquéfaction de l'hélium.



H. Kamerlingh Onnes. La liquéfaction de l'hélium.



H. Kamerlingh Onnes. La liquéfaction de l'hélium.



A. P. H. Trivelli. Contribution à une théorie du processus de maturation des sels haloïdes d'argent.

CONTRIBUTIONS À LA THÉORIE DES MÉLANGES BINAIRES,

PAR

J. D. VAN DER WAALS. [1])

La rencontre des courbes $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ et $\frac{d^2\psi}{dv^2} = 0$.

Les points où les deux courbes $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ et $\frac{d^2\psi}{dv^2} = 0$ se rencontrent sont évidemment situés dans la région instable. En tous les points de la courbe spinodale, qui limite la région instable, on a en effet $\frac{d^2\psi}{dx^2} > 0$ et $\frac{d^2\psi}{dv^2} > 0$ et le produit $\frac{d^2\psi}{dx^2} \cdot \frac{d^2\psi}{dv^2} = \left(\frac{d^2\psi}{dxdv}\right)^2$. L'avantage de l'étude de la façon dont ces deux courbes s'entrecoupent ne doit pas être cherché exclusivement, ni même principalement, dans une indication de l'allure de la courbe spinodale. Il est clair, et c'est une chose qui a souvent été mise en lumière dans les chapitres précédents, que ce n'est que dans les cas où les deux courbes en question s'entrecoupent, ou bien lorsque $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ est à l'extérieur de $\frac{d^2\psi}{dv^2} = 0$, que la courbe spinodale s'écarte fort de $\frac{d^2\psi}{dv^2} = 0$; au contraire, si $\frac{d^2\psi}{dv^2} = 0$ est toute entière à l'intérieur de $\frac{d^2\psi}{dv^2} = 0$, la ligne spinodale s'écarte peu dans son allure de celle de $\frac{d^2\psi}{dv^2} = 0$. Mais la connaissance de la situation relative des deux courbes $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ et $\frac{d^2\psi}{dv^2} = 0$ me semble surtout importante au point de vue de la question de savoir si pour un mélange binaire déterminé il peut se présenter un équilibre de trois phases. Tout ce qui peut contribuer à la

---

[1]) Suite de la page 221.

solution de cette question, dont l'importance pratique est particulièrement grande, doit être considéré comme de toute importance aussi.

Dans cet examen nous poserons de nouveau $b = b_1 (1 - x) + b_2 x$, c. à d. que nous ferons encore une fois abstraction de l'influence de v sur la valeur de b.

Au point de vue quantitatif nos résultats laisseront donc fort à désirer. Mais d'un autre côté nos raisonnements antérieurs, où la même approximation était admise, ont déjà suffisamment prouvé qu'en principe l'indication de l'allure des phénomènes, obtenue de cette façon, est exacte.

Posons donc:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = MRT\left\{\frac{1}{x(1-x)} + \frac{\left(\frac{db}{dx}\right)^2}{(v-b)}\right\} - \frac{\frac{d^2a}{dx^2}}{v} = 0$$

et

$$\frac{d^2\psi}{dv^2} = \frac{MRT}{(v-b^2)} - \frac{2a}{v^3} = 0.$$

Si nous éliminons T entre ces deux équations, nous obtenons pour le lieu géométrique des points d'intersection des deux courbes l'équation suivante:

$$\frac{(v-b)^2}{x(1-x)} + \left(\frac{db}{dx}\right)^2 = v^2\frac{\frac{d^2a}{dx^2}}{2a}. \qquad (\alpha)$$

Ce lieu géométrique, du 2[d] degré en v et du 4[me] en x, peut présenter diverses formes; pour avoir un aperçu de ces diverses formes de la courbe, nous allons introduire quelques grandeurs auxiliaires.

Ces grandeurs auxiliaires s'introduiront d'elles mêmes dans la discussion d'un des cas particuliers, et comme tel nous choisirons celui où le lieu géométrique est imaginaire pour toutes les valeurs de x comprises entre 0 et 1. A cet effet nous mettons l'équation (α) sous la forme suivante:

$$v^2\left\{1 - x(1-x)\frac{\frac{d^2a}{dx^2}}{2a}\right\} - 2bv + \left\{b^2 + x(1-x)\left(\frac{db}{dx}\right)^2\right\} = 0. \qquad (\alpha')$$

Dans le cas d'irréalité

$$b^2 < \left\{ b^2 + x(1-x)\left(\frac{db}{dx}\right)^2 \right\} \left\{ 1 - x(2-x)\frac{\frac{d^2a}{dx^2}}{2a} \right\}$$

ou

$$0 < x(1-x)\left\{ \left(\frac{db}{dx}\right)^3 - \frac{\frac{d^2a}{dx^2}}{2a} b^2 - x(1-x)\left(\frac{db}{dx}\right)^2 \frac{\frac{d^2a}{dx^2}}{2a} \right\}$$

de sorte que, pour x compris entre 0 et 1,

$$0 < \left\{ \frac{\left(\frac{db}{dx}\right)^2}{b^2} - \frac{\frac{d^2a}{dx^2}}{2a} - x(1-x)\frac{\left(\frac{db}{dx}\right)^2}{b^2}\frac{\frac{d^2a}{dx^2}}{2a} \right\};$$

et comme nous supposons dans toutes ces considérations que $\frac{d^2a}{dx^2} = 2(a_1 + a_2 - 2a_{12})$ est positif.

$$0 < \frac{a}{a_1 + a_2 - 2a_{12}} - \frac{b^2}{\left(\frac{db}{dx}\right)^2} - x(1-x).$$

Posons

$$a = a_1 + 2(a_{12} - a_1)x + (a_1 + a_2 - 2a_{12})x^2$$

et

$$b^2 = b_1{}^2 + 2b_1\frac{db}{dx}x + \left(\frac{db}{dx}\right)^2 x^2;$$

alors la dernière équation peut encore s'écrire

$$0 < \left[\frac{a_1}{a_1 + a_2 - 2a_{12}} - \frac{b_1{}^2}{\left(\frac{db}{dx}\right)^2}\right] + x\left[\frac{2(a_{12} - a_1)}{a_1 + a_2 - 2a_{12}} - \frac{2b_1}{\frac{db}{dx}} - 1\right] + x^2(\beta)$$

Si nous exigeons que le lieu géométrique soit imaginaire dans toute l'étendue des valeurs de x de 0 à 1, il faut

1°. $\frac{a_1}{a_1 + a_2 - 2a_{12}} > \frac{b_1{}^2}{(b_2 - b_1)^2}$, 2°. $\frac{a_2}{a_1 + a_2 - 2a_1{}^2} > \frac{b_2{}^2}{(b_2 - b_1)^2}$

et une troisième condition encore, que nous allons déduire.

Si nous écrivons $a_1 + a_2 - 2a_{12} = c$ et $b_2 = nb_1$, le 1° devient $\frac{a_1}{c} > \frac{1}{(n-1)^2}$ et le 2° $\frac{a_2}{c} > \frac{n^2}{(n-1)^2}$; et si nous introduisons les grandeurs auxiliaires ε_1 et ε_2 telles que $\frac{a_1}{c} = \frac{1+\varepsilon_1}{(n-1)^2}$ et $\frac{a_2}{c} = \frac{n^2(1+\varepsilon_2)}{(n-1)^2}$ (ε_1 et ε_2 sont positifs), nous déduisons de $2a_{12} = a_1 + a_2 - c$ ou $\frac{2a_{12}}{c} = \frac{a_1}{c} + \frac{a_2}{c} - 1$

$$2\frac{a_{12}}{c} = \frac{1+\varepsilon_1}{(n-1)^2} + \frac{n^2 + n^2\varepsilon_2}{(n-1)^2} - 1$$

ou

$$2\frac{a_{12}}{c} = \frac{2n + \varepsilon_1 + n^2\varepsilon_2}{(n-1)^2}.$$

La condition d'irréalité est donc celle-ci, que pour toutes les valeurs de x

$$\frac{\varepsilon_1}{(n-1)^2} - x\left\{1 + \frac{\varepsilon_1 - n^2\varepsilon^2}{(n-1)^2}\right\} + x^2 > 0 \qquad (\beta')$$

ou

$$\varepsilon_1 > 0 \quad \text{et} \quad \varepsilon_2 > 0 \quad \text{et} \quad 1 + \frac{\varepsilon_1 - n^2\varepsilon_2}{(n-1)^2} < 2\frac{\sqrt{\varepsilon_1}}{n-1}.$$

La dernière condition peut se mettre sous la forme suivante, plus symétrique,

$$1 - 2\frac{\sqrt{\varepsilon_1}}{n-1} + \frac{\varepsilon_1}{(n-1)^2} < \frac{n^2\varepsilon_2}{(n-1)^2}$$

ou

$$1 - \frac{\sqrt{\varepsilon_1}}{n-1} < \frac{n\sqrt{\varepsilon_2}}{n-1}$$

ou

$$\sqrt{\varepsilon_1} + n\sqrt{\varepsilon_2} > n - 1.$$

La condition ε_1 et $\varepsilon_2 > 0$ exprime donc que le lieu géométrique n'occupe pas toute la largeur de $x = 0$ à $x = 1$. Pour que le lieu géométrique n'existe pas du tout, il faut que ε_1 et ε_2 soient tels que

$$\sqrt{\varepsilon_1} + n\sqrt{\varepsilon_2} > n - 1.$$

Si $\sqrt{\varepsilon_1} + n\sqrt{\varepsilon_2} = n - 1$, le lieu se réduit à un seul point. Dans ce cas

$$\frac{\varepsilon_1}{(n-1)^2} - x\left\{1 + \frac{\varepsilon_1 - n^2\varepsilon_2}{(n-1)^2}\right\} + x^2 = 0.$$

L'équation a alors deux racines égales savoir

$$x = \frac{\sqrt{\varepsilon_1}}{n-1} \text{ ou } 1 - x = \frac{n\sqrt{\varepsilon_2}}{n-1}.$$

Peut être ces résultats auraient-ils été obtenus d'une façon plus intuitive si nous avions introduit, dans les équations (α) et (α'), au lieu de x la grandeur $N = \frac{x}{1-x}$, c. à d. le nombre de molécules de la seconde substance présent dans le mélange par molécule de la première substance; cette grandeur est nécessairement positive. La condition exprimant que les deux courbes $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ et $\frac{d^2\psi}{dv^2} = 0$ ne s'entrecoupent à aucune température prend alors la forme suivante:

$$\frac{\varepsilon_1}{(n-1)^2} - N\left\{1 - \frac{\varepsilon_1 + n^2\varepsilon_2}{(n-1)^2}\right\} + \frac{\varepsilon_2 n^2}{(n-1)^2} N^2 > 0 \qquad (\gamma)$$

Pour $N = 0$ en $N = \infty$ cette équation est satisfaite si ε_1 et ε_2 sont positifs. Pour qu'elle soit satisfaite pour toute valeur de N, il faut que

$$1 - \frac{\varepsilon_1 + n^2\varepsilon_2}{(n-1)^2} < \sqrt{\frac{4\varepsilon_1 n^2\varepsilon_2}{(n-1)^2}}$$

ou

$$1 < \frac{\varepsilon_1 + n^2\varepsilon_2 + 2\sqrt{n^2\varepsilon_1\varepsilon_2}}{(n-1)^2}$$

ou encore

$$n - 1 < \sqrt{\varepsilon_1} + n\sqrt{\varepsilon_2}.$$

Si l'on construit la relation entre ε_1 et ε_2 sous forme de courbe avec ε_1 et ε_2 comme coordonnées, cette courbe devient, dans le cas où le lieu géométrique des points d'intersection se réduit à un point

$$\left\{1 - \frac{\varepsilon_1 + n^2\varepsilon_2}{(n-1)^2}\right\}^2 = \frac{4n^2\varepsilon_1\varepsilon_2}{(n-1)^4}, \qquad (\gamma')$$

c. à d. une parabole. Son équation exprime qu'elle touche les axes ε_1 et ε_2 aux points d'intersection de ces axes avec la droite $\frac{\varepsilon_1 + n^2\varepsilon_2}{(n-1)^2} = 1$.

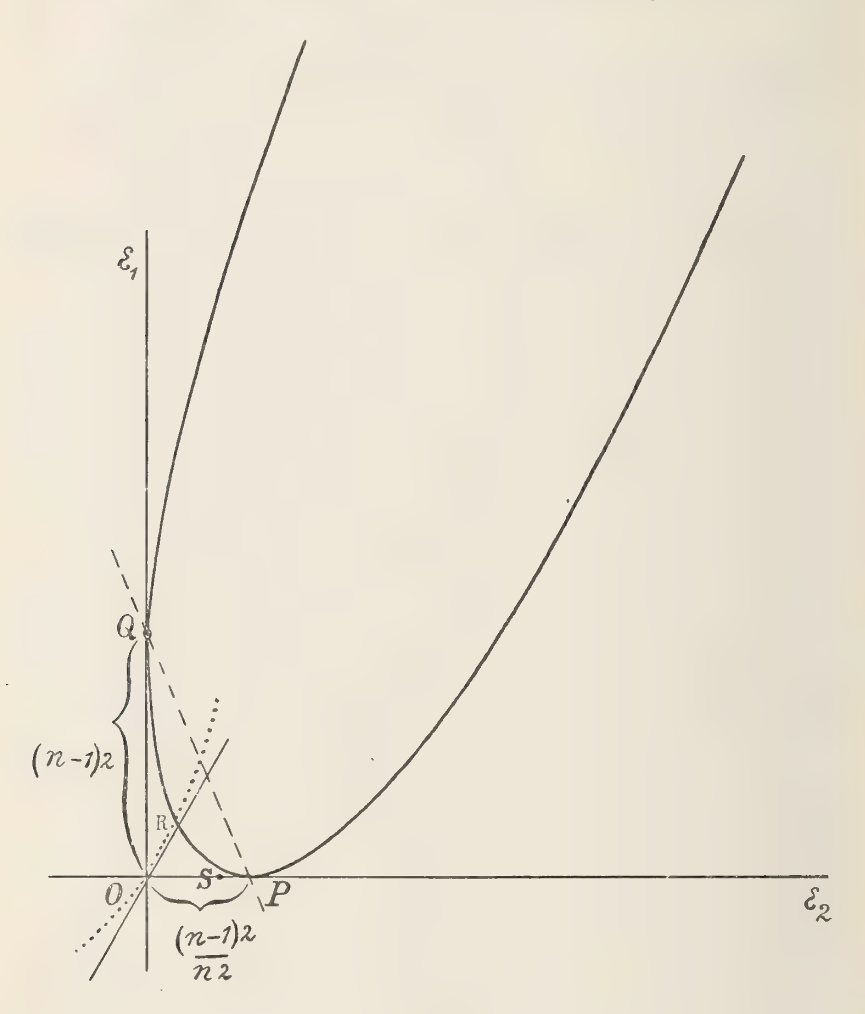


Fig. 36.

L'équation de cette parabole peut encore s'écrire $\frac{(\varepsilon_1 - n^2\varepsilon_2)^2}{(n-1)^4} - 2\frac{\varepsilon_1 + n^2\varepsilon_2}{(n-1)^2} + 1 = 0$, d'ou résulte que la direction de son axe et de ses diamètres est donnée par

$$\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2} = n^2$$

alors que la direction de la droite en question est donnée par

$$\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2} = -n^2.$$

Ces deux directions sont donc symétriques par rapport aux axes. Dans la fig. 36, où l'axe ε_2 est horizontal, on a supposé que la valeur de n, qui est toujours plus grande que 1, n'est pas très grande.

Pour calculer la situation du sommet de la parabole on peut e. a. faire usage de cette propriété, que la tangente au sommet est perpendiculaire aux diamètres. On a donc $\frac{d\varepsilon_1}{d\varepsilon_2} = n^2 \frac{\varepsilon_1 - n^2\varepsilon_2 + (n-1)^2}{\varepsilon_1 - n^2\varepsilon_2 - (n-1)^2} = -\frac{1}{n^2}$, d'où résulte qu'au sommet $\varepsilon_1 - n^2\varepsilon_2 = -(n-1)^2 \frac{n^4-1}{n^4+1}$. Telle est donc l'équation de l'axe; celui-ci coupe l'axe ε_2 en un point où $\varepsilon_1 = 0$ et $\varepsilon_2 = OS = \frac{(n-1)^2 (n^4-1)}{n^2 (n^4+1)}$. On a donc $OS = OP \times \frac{n^4-1}{n^4+1}$. Pour n très petit OS est donc aussi très petit, mais à mesure que n augmente, OS s'approche de OP.

Tous les points situés à l'intérieur de la parabole donnent des valeurs de ε_1 et ε_2 satisfaisant à l'équation (β), pour tous les points de la droite PQ cette équation se réduit à

$$\varepsilon_1 + \varepsilon_2 n_2 N^2 > 0$$

et pour des systèmes de valeurs de ε_1 et ε_2 correspondant à des points situés à l'intérieur de la parabole il n'y a donc jamais intersection de $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ et $\frac{d^2\psi}{dv^2} = 0$.

En résumé nous arrivons à la conclusion suivante. Tous les points du quadrant positif des axes ε_1 ε_2 de la fig. 36, situés au-dessus de PQ, représentent des systèmes de valeurs de ε_1 et ε_2, pour lesquels (N devant toujours être positif) il ne saurait y avoir intersection de $\frac{d^2\psi}{d^2x} = 0$ et $\frac{d^2\psi}{dv^2} = 0$. Les points inférieurs à PQ, mais interieurs à la parabole, représentent aussi de pareils systèmes. Les points inférieurs à PQ et

situés sur la parabole représentent des valeurs de ε_1 et ε_2 pour lesquels le lieu géométrique des points d'intersection des courbes en question se réduit à un seul point. Enfin, les points situés au-dessus de PQ et extérieurs à la parabole représentent des systèmes de valeurs de ε_1 et ε_2 pour lesquels les deux courbes donnent un lieu géométrique réel de points d'intersection. Le point où ce lieu géométrique se concentre correspond à une valeur de $N = \frac{x}{1-x} = \frac{1 - \frac{\varepsilon_1 + n^2\varepsilon_2}{(n-1)^2}}{-\frac{n^2\varepsilon_2}{(n-1)^2}} =$

$= \frac{1}{n}\sqrt{\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2}}$, un résultat qui a déjà été trouvé ci-dessus (p. 392); cette valeur est donc voisine de $x = 1$ lorsque $n^2\varepsilon_2$ est petit par rapport à ε_1 et serait voisine de $x = 0$ si $n^2\varepsilon_2$ pouvait être grand par rapport à ε_1.

Nous avons à examiner maintenant si de pareils systèmes de valeurs de ε_1 et ε_2 se présentent réellement dans les mélanges. Comme en ce moment nous ne connaissons pas encore la règle, qui permet de trouver la valeur de a_{12} qui se rapporte à des valeurs données de a_1 et a_2, c'est là une question qu'il n'est pas possible de résoudre d'une façon définitive. Mais nous allons examiner ce qui peut se déduire de la règle, souvent vérifiée,

$$a_1 a_2 > a_{12}^2$$

ou

$$n^2(1+\varepsilon_1)(1+\varepsilon_2) > \left(n + \frac{\varepsilon_1 + n^2\varepsilon_2}{2}\right)^2$$

ou

$$4n^2(1+\varepsilon_1)(1+\varepsilon_2) > [(1+\varepsilon_1) + n^2(1+\varepsilon_2) - (n-1)^2]^2$$

ou encore

$$4\frac{n^2}{(n-1)^4}(1+\varepsilon_1)(1+\varepsilon_2) > \left[1 - \frac{(1+\varepsilon_1) + n^2(1+\varepsilon_2)}{(n-1)^2}\right]^2. \quad (\delta)$$

Figurons-nous pour un moment que le signe $>$ soit remplacé par le signe $=$; le lieu géométrique (δ) est alors identique à (γ), sauf que les deux coordonnées sont déplacées de -1 dans le sens négatif. Traçons donc deux droites, l'une parallèle à l'axe ε_2 à une distance -1, l'autre parallèle à l'axe ε_1 à une distance -1, et construisons par rapport à

ces nouveaux axes une parabole semblable à la précédente; les points P, Q, S sont remplacés par P', Q' et S', et la ligne PQ par $P'Q'$; l'équation (δ) est satisfaite par tous les points situés à l'intérieur de cette parabole.

Pour les points de la droite $P'Q'$ le second membre de (δ) est égal à 0, ou $a_{12} = 0$, et pour les points situés au-dessous de $P'Q'$ a_{12} serait négatif. Ces points ne donneront pas de systèmes existants de valeurs de ε_1 et ε_2. Mais, sans insister sur ce point pour le moment, nous pouvons dire que la série de points communs aux deux paraboles satisfont aux deux conditions, de donner des systèmes des valeurs de ε_1 et ε_2 qui ne permettent pas l'intersection de $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ et $\frac{d^2\psi}{dv^2} = 0$, et des systèmes pour lesquels $a_1 a_2 = a_{12}{}^2$. Il en est de même des points qui sont situés au-dessus de la première parabole, mais à l'intérieur de la deuxième. La deuxième parabole pénètre dans le quadrant positif des axes ε_1 et ε_2 à l'origine, touche en cet endroit une droite $\varepsilon_1 - n\varepsilon_2 = 0$ et coupe donc la première parabole en un point, représenté par R dans la fig. 36. L'équation de la seconde parabole peut notamment se mettre sous la forme:

$$(\varepsilon_1 - n^2\varepsilon_2)^2 = 4n\,(n - 1)\,(\varepsilon_1 - n\varepsilon_2).$$

Mais si, avant de tirer des conclusions au sujet des propriétés des composantes des mélanges binaires qui n'admettent pas l'intersection de $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ et $\frac{d^2\psi}{dv^2} = 0$, nous examinons de plus près la signification de la condition $a_{12}{}^2 < a_1 a_2$, nous trouvons que ce qui précède doit subir de fortes restrictions. Nous avons pu conclure jusqu'ici que $a_{12}{}^2 = a_1 a_2$ conduit à une relation entre ε_1 et ε_2, qui peut être représentée graphiquement par ce que nous avons appelé la seconde parabole; nous avons remarqué ensuite que la condition $a_{12} < a_1 a_2$ conduit à des valeurs de ε_1 et ε_2 appartenant à des points à l'intérieur de cette parabole. Mais, d'après cette manière de voir, les points situés à l'infini sur l'axe de la seconde parabole ou dans le voisinage fournissent des systèmes de valeurs de ε_1 et ε_2, qui pourraient être considérés comme satisfaisant convenablement à la condition $\frac{a_{12}{}^2}{a_1 a_2} < 1$. En ces points on a bien $a_{12}{}^2 < a_1 a_2$ mais a_1, a_2 et a_{12} seraient infiniment grands en ces points et le rapport $\frac{a_{12}{}^2}{a_1 a_2}$ sensiblement égal à 1.

Nous limitons plus exactement les valeurs possibles de ε_1 et ε_2 en posant $a_{12}{}^2 = l^2 a_1 a_2$, avec la condition $l^2 < 1$. Posons donc

$$4l^2n^2(1+\varepsilon_1)(1+\varepsilon_2) = (2n+\varepsilon_1+n^2\varepsilon_2)^2 \qquad (\delta')$$

ou

$$\varepsilon_1{}^2 - 2n^2\varepsilon_1\varepsilon_2(2l^2-1) + n^4\varepsilon_2{}^2 = 4n\left\{\varepsilon_1(l^2n-1) - n\varepsilon_2(n-l) - n(1-l^2)\right\}$$

Pour $l^2 < 1$ cette équation représente une ellipse, pour $l^2 = 1$ une parabole et pour $l^2 > 1$ une hyperbole. La forme (δ') apprend que ce lieu géométrique touche les droites $\varepsilon_1 = -1$ et $\varepsilon_2 = -1$ aux points où ces droites sont coupées par la droite $P'Q'$, qui a déjà été mentionnée tantôt, à propos de la description de la seconde parabole. Si nous nous demandons de nouveau s'il y a des systèmes de valeurs de ε_1 et ε_2 appartenant à des composantes dont les mélanges binaires ne permettent pas l'intersection de $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ et $\frac{d^2\psi}{dv^2} = 0$, nous remarquons en premier lieu qu'alors l'ellipse (δ') doit couper la première parabole et la ligne PQ.

D'après la valeur de l^2, en rapport avec la valeur de n, il est possible que l'ellipse reste toute entière dans le domaine des ε_2 négatifs, et dans ce cas l'intersection avec la première parabole est exclue. Or, cela arrive lorsque la relation entre l^2 et n est telle, que l'équation $4l^2n^2(1+\varepsilon_1) = (2n+\varepsilon_1)^2$ donne pour ε_1 des valeurs égales ou imaginaires, c. à d. lorsque

$$l^2n^2 \leqq 2n - 1;$$

pour une petite valeur de n, p. ex. $n = 1{,}5$ il faudrait $l^2 \leqq \frac{8}{9}$, une valeur que l'on a certainement rencontrée dans les observations, mais pour des valeurs de n relativement grandes, p. ex. $n = 5$, il faudrait $l^2 \leqq \frac{9}{25}$, et cela ne se présentera pas. Donc, pour une grande valeur de n et une valeur pas très petite de l^2 l'ellipse (δ') présentera des points pour lesquels ε_1 et ε_2 sont positifs, et la possibilité d'intersection avec la 1ère parabole n'est pas exclue. Pour une valeur donnée de l^2 nous pourrions trouver la valeur limite de n, pour laquelle il est encore possible que $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ et $\frac{d^2\psi}{dv^2} = 0$ ne se coupent pas, en cherchant la rela-

tion qui doit exister entre l^2 et n, afin que l'ellipse touche la première parabole. Mais cela conduirait à des calculs trop longs; nous nous en abstiendrons donc. Cependant, nous examinerons de près quelques propriétés de l'ellipse.

1°. Détermination du centre.

Il résulte de $f'(\varepsilon_1) = 0$ et $f'(\varepsilon_2) = 0$, c. à d. $2n + \varepsilon_1 + n^2\varepsilon_2 = 2l^2n^2 (1 + \varepsilon_2)$ et $2n + \varepsilon_1 + n^2\varepsilon_2 = 2l^2(1 + \varepsilon_1)$, que $(1 + \varepsilon_1)_C = n^2(1 + \varepsilon_2)_C$; d'où il suit que la droite $O'M$ (fig. 37) fait avec l'axe ε_2 un angle dont la tangente est égale à n^2; cette droite est donc parallèle à l'axe de la première parabole. Nous trouvons comme coordonnées du centre:

$$(1 + \varepsilon_1)_C = \frac{(n - 1)^2}{2(1 - l^2)} \text{ et } (1 + \varepsilon_2)_C = \frac{(n - 1)^2}{2n^2 (1 - l^2)}.$$

2°. Points le plus haut et le plus bas.

En ces points on a $f'(\varepsilon_2) = 0$, donc

$$-(n - 1)^2 + 1 + \varepsilon_1) + n^2(1 + \varepsilon_2) = 2l^2 (1 + \varepsilon_1)$$

et par conséquent

$$4l^2n^2 (1 + \varepsilon_1)(1 + \varepsilon_2) = 4l^4 (1 + \varepsilon_1)^2.$$

Au point B on a donc $1 + \varepsilon_1 = 0$ et au point B' $1 + \varepsilon_1 = \frac{n^2}{l^2} (1 + \varepsilon_2)$;

il en résulte pour B' les valeurs $(1 + \varepsilon_1)_{B'} = \frac{(n - 1)^2}{1 - l^2}$ et $(1 + \varepsilon_2)_{B'} =$ $= \frac{l^2}{1 - l^2} \frac{(n - 1)^2}{n^2}$, et pour B $1 + \varepsilon_2 = \frac{(n - 1)^2}{n^2}$.

3°. Les points A et A'.

En ces points on a $f'(\varepsilon_1) = 0$, ou

$$-(n - 1)^2 + (1 + \varepsilon_1) + n^2(1 + \varepsilon_2) = 2l^2n^2 (1 + \varepsilon_2)$$

donc

$$4l^4n^4 (1 + \varepsilon_2)^2 = 4l^2n^2 (1 + \varepsilon_1)(1 + \varepsilon_2).$$

De sorte qu'en A $1 + \varepsilon_2 = 0$ et $1 + \varepsilon_1 = (n - 1)^2$ et en A' $1 + \varepsilon_1 = l^2n^2 (1 + \varepsilon_2)$ ou $(1 + \varepsilon_2)_A = \frac{(n - 1)^2}{n^2} \frac{1}{1 - l^2}$ et

$$(1 + \varepsilon_1)_{A'} = \frac{l^2}{1 - l^2} (n - 1)^2.$$

4°. Les points d'intersection avec l'axe ε_2.
De $(2n + n^2\varepsilon_2)^2 = 4n^2l^2(1 + \varepsilon_2)$ il suit

$$\varepsilon_2 = \frac{-2(n - l^2) \pm l\sqrt{(n-1)^2 - (1 - l^2)}}{n^2}.$$

Aussi longtemps que $1 - l^2 < (n - 1)^2$ il y a donc deux points d'in-

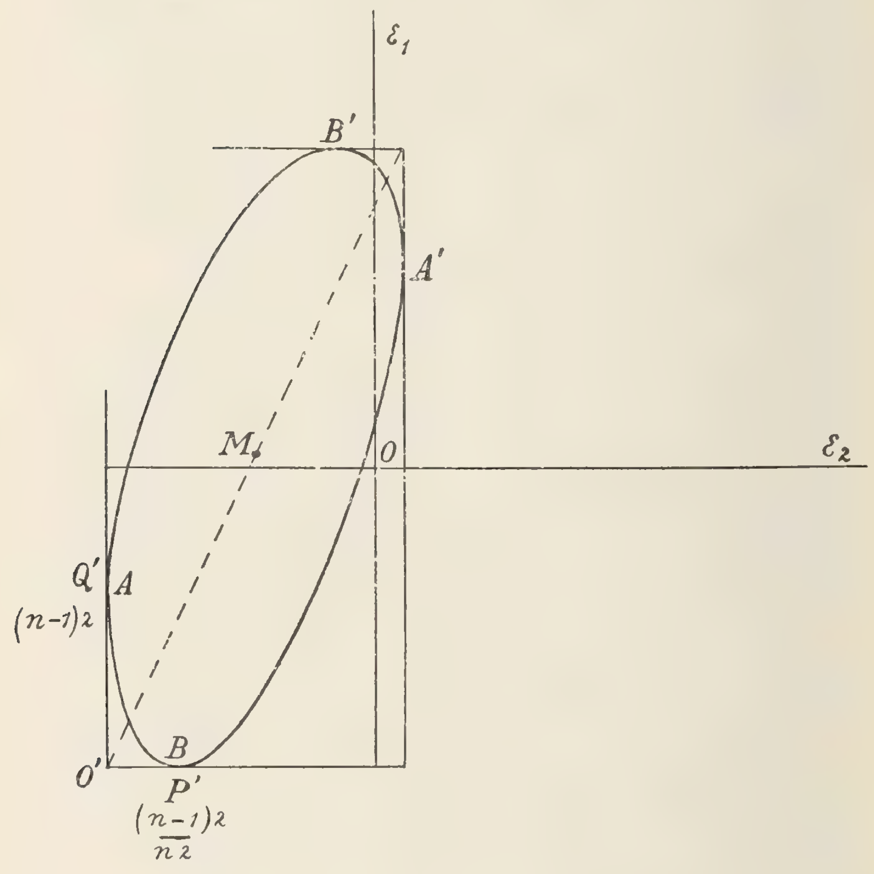


Fig. 37.

tersection avec l'axe ε_2, tous deux du côté négatif de l'origine. Pour $l^2 = 1$ un des points d'intersection se confond avec l'origine et alors l'autre est à $\varepsilon_2 = -4\frac{n-1}{n^2}$; cette valeur se réduit à -1 pour $n = 2$ et pour toutes les autres valeurs de n elle est moins grande en valeur absolue,

mais reste négative. Pour $1 - l^2 = (n - 1)^2$ les deux points d'intersection tombent sur l'axe ε_2, et pour $1 - l^2 > (n - 1)^2$ ils sont imaginaires; alors l'ellipse toute entière est descendue au-dessous de l'axe horizontal. Cette circonstance est à prévoir lorsque n dépasse peu l'unité; il n'y a alors que des valeurs négatives de ε_1 et ε_2.

5°. L'intersection avec l'axe ε_1.

De $(2n + \varepsilon_1)^2 = 4n^2l^2 (1 + \varepsilon_1)$ on tire

$$\varepsilon_1 = 2n(nl^2 - 1) \pm 2nl^2 \sqrt{\{n^2 l^2 - 2n + 1\}}.$$

Pour $l^2 = 1$ ces deux racines deviennent $\varepsilon_1 = 0$ et $\varepsilon_1 = 4n(n - 1)$. Elles se rapprochent l'une de l'autre lorsque $l^2 < 1$ et pour $l^2 = \frac{2n - 1}{n^2}$ elles sont égales, ainsi que nous l'avons déjà remarqué plus haut. Pour $l^2 < \frac{2n - 1}{n^2}$ ou $1 - l^2 > \frac{(n - 1)^2}{n^2}$ il n'y a plus de valeurs positives de ε_2. Ainsi p. ex. pour $l^2 = \frac{3}{4}$, l'ellipse touche l'axe ε^1 lorsque $n = 2$, notamment en un point où $\varepsilon_1 = 2$; mais pour des valeurs plus petites de n l'ellipse ne coupe pas l'axe ε_1; cette intersection existe au contraire, lorsque n a une valeur plus grande.

6°. L'intersection avec la droite PQ de la fig. 36.

Si l'on substitue dans

$$(2n + \varepsilon_1 + n^2 \varepsilon^2)^2 = 4n^2l^2 (1 + \varepsilon_1)(1 + \varepsilon_2)$$

la valeur de ε_1 tirée de $\varepsilon_1 + n^2 \varepsilon_2 = (n - 1)^2$, on trouve l'équation suivante en ε_2:

$$n^2 \varepsilon_2{}^2 + 2(n - 1)\varepsilon_2 + \frac{(n^2 + 1)^2}{4n^2l^2} - [1 + (n - 1)^2] = 0.$$

Aussi longtemps que $l^2 < \frac{(n^2 + 1)^2}{4n^2 [1 + (n - 1)^2]}$, les deux valeurs de ε_2 sont négatives. Si l^2 est plus grand, un point d'intersection a un ε_2 positif. Et si l^2 est précisément égal à cette valeur, l'ellipse passe par le point Q; il existe alors entre l^2 et n la même relation que l'on trouve en remplaçant ε_1 par $(n - 1)^2$ dans l'équation du 5°.

Aussi longtemps qu'une des valeurs de ε_2 est positive, l'ellipse ne coupe pas seulement la droite PQ, mais encore la première parabole. Pour des valeurs plus petites de l^2, ou des valeurs plus grandes de n, la droite PQ n'est plus coupée dans le quadrant positif; mais l'inter-

section de l'ellipse et de la première parabole reste possible, jusqu'à ce que la diminution de l^2 aît entraîné la coïncidence des deux points d'intersection. Alors l'ellipse touche la parabole et la possibilité que $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ et $\frac{d^2\psi}{dv^2} = 0$ ne se coupent plus a disparu.

7°. Autre forme de l'équation de l'ellipse.

La plupart des résultats ci-dessus peuvent s'obtenir en remarquant que l'équation de l'ellipse peut encore s'écrire:

$$\left\{(1+\varepsilon_1) + n^2(1+\varepsilon_2) - \frac{1+l^2}{1-l^2}(n-1)^2\right\}^2 =$$

$$= 4n^2l^2\left\{1+\varepsilon_1 - \frac{(n-1)^2}{1-l^2}\right\}\left\{1+\varepsilon_1 - \frac{(n-1)^2}{n^2}\frac{1}{1-l^2}\right\}$$

En égalant à 0 le premier membre on obtient l'équation de la ligne $A'B'$, et en égalant à 0 les facteurs du second membre on obtient les équations des tangentes à l'ellipse aux points B' et A'.

Si l'ellipse coupe la première parabole, donc deux fois l'axe ε_1, et que par conséquent une partie de l'ellipse soit intérieure à la première parabole, il y a une série continue de points, fournissant des systèmes de valeurs de ε_1 et ε_2 pour lesquels il n'y a pas d'équilibre de trois phases. Cette série commence là où l'ellipse coupe la première parabole au 1er point, le point le plus bas, et elle se termine au second point d'intersection, ou bien sur l'axe ε_1. Ce second cas se présente lorsque le second point d'intersection avec l'axe ε_1 correspond à une valeur de ε_1 plus élevée que $(n-1)^2$.

8°. Rapport des températures critiques des composantes.

Pour tout point de l'ellipse on a $\frac{a_1}{c} = \frac{1+\varepsilon_1}{(n-1)^2}$ et $\frac{a_2}{c} = \frac{n^2(1+\varepsilon_2)}{(n-1)^2}$; de sorte que $\frac{T_{k_2}}{T_{k_1}} = \frac{n(1+\varepsilon_2)}{1+\varepsilon_1}$. Si du point O' ($\varepsilon_1 = -1$, $\varepsilon_2 = -1$) nous traçons une droite vers un de ces points, et que nous représentions par Φ l'angle que cette droite fait avec l'axe ε_2, nous avons $\frac{1+\varepsilon_1}{1+\varepsilon_2} = tg\Phi$; donc $\frac{T_{k_2}}{T_{k_1}} + n \cot \Phi$ ou $tg\Phi = n\frac{T_{k_1}}{T_{k_2}}$.

Si nous nous demandons si les circonstances indiquées par tous les points de l'ellipse peuvent se présenter, nous remarquons en premier

lieu que la condition $a_{12} > 0$ exclut déjà les points situés au-dessous de la droite $P'Q'$. Enfermons l'ellipse dans un rectangle, dont les côtés sont parallèles aux axes, et menons du point O' ($\varepsilon_1 = -1$, $\varepsilon_2 = -1$) la diagonale vers le centre, pour laquelle $tg\,\Phi = n^2$. Cette diagonale coupe l'ellipse en un point appartenant à $\frac{T_{k_2}}{T_{k_1}} = \frac{1}{n}$. Pour tous les points de l'ellipse qui sont situés à la droite de ce point, on a $tg\,\Phi > n^2$, donc $\frac{T_{k_2}}{T_{k_1}} < \frac{1}{n}$. C'est ainsi que pour le point le plus élevé de l'ellipse on aurait $\frac{T_{k_2}}{T_{k_1}} = \frac{l^2}{n}$. Nous ne saurions prétendre avec certitude que de pareils cas ne se présentent pas. Il n'est pas nécessaire que T_k augmente avec la grandeur de la molécule, et que pour $n > 1$ la température critique peut même être plus petite, c'est là une possibilité que nous avons envisagée e. a. dans l'allure des isobares.

Si nous tenons compte des mélanges d'eau avec d'autres substances, nous trouvons même que cela se présente fréquemment. Ainsi pour l'eau et l'éther n est environ égal à 5 et $(T_k)_{éther}$ = environ $\frac{3}{4}(T_k)_{eau}$. Pour l'eau et l'anhydride carbonique $n = 2{,}5$ et $\frac{T_{k_2}}{T_k} = \frac{304}{638}$. Pour l'eau et l'azote $n = 1{,}6$ et $\frac{T_{k_2}}{T_{k_1}}$ est bien plus petit que $\frac{1}{n}$. Mais il reste toujours à savoir jusqu'à quel point dans les mélanges dont l'un des constituants est l'*eau*, une substance si anormale, notre théorie peut être appliquée sans modification. Dans tous les cas, il est rare que les points de l'ellipse situés à la gauche de la diagonale aient une signification pratique. Si nous passons à l'examen de points situés à la droite de la diagonale, nous avons à considérer en premier lieu le point, où l'ellipse est coupée par une ligne émanant de O' et pour laquelle $tg\,\Phi = n$. En ce point $\frac{T_{k_2}}{T_{k_1}} = 1$. En tous les points pour lesquels $tg\,\Phi$ est compris entre n^2 et n on a $T_{k_2} < T_{k_1}$. Mais aux points pour lesquels $tg\Phi < n$, $T_{k_2} > T_{k_1}$. Les mélanges de substances, dont celle qui a la plus grande molécule a aussi la température critique la plus élevée, correspondent donc aux points de l'ellipse pour lesquels $tg\,\Phi < n$, tandis que $tg\,\Phi = 1$ est caractéristique du cas où les pressions critiques sont égales. En effet, la valeur de $\frac{p_{k_2}}{p_{k_1}}$ est $\frac{1+\varepsilon_2}{1+\varepsilon_1}$. Les points pour lesquels $\frac{1+\varepsilon_2}{1+\varepsilon_1} < 1$ représentent

donc des mélanges où la substance ayant la plus grande molécule a non seulement la plus haute température critique, mais encore la pression critique la plus élevée. De pareilles lignes coupent l'ellipse en des points, où ε_1 et ε_2 sont tous deux négatifs, et comme, pour qu'il n'y ait pas d'intersection de $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ et $\frac{d^2\psi}{dv^2} = 0$, il est nécessaire que ces abscisses soient positives et même que les points d'intersection soient situés au-delà de PQ, il semble qu'on ait cette règle, que, pour des mélanges de substances dont celle qui a le poids moléculaire le plus élevé a aussi la plus haute pression critique, il doit y avoir une pression sous laquelle il y a équilibre de trois phases. Si l'expérience contredisait ce résultat, c. à d. s'il arrivait que de pareils mélanges ne présentent pas d'équilibre de trois phases, nous pourrions être conduits à nous demander, si par hasard il se pourrait que dans certains cas:

$$a_{12}^{\,2} > a_1 a_2\,;$$

dans ce cas, dans l'équation (δ'):

$$4l^2 n^2 (1 + \varepsilon_1)(1 + \varepsilon_2) = \{ 2n + \varepsilon_1 + n^2 \varepsilon_2 \}^2,$$

l^2 serait plus grand que 1, et cette équation représenterait une hyperbole.

Pour $l^2 > 1$ les deux points d'intersection avec l'axe ε_2 sont à gauche de l'origine. Pour $l^2 = 1$ un des points d'intersection est venu en O, et pour $l^2 < 1$ un des points d'intersection est passé à droite de O et correspond donc à une valeur positive de ε_2. La branche de l'hyperbole, qui passe par ce point, coupe alors la première parabole et la ligne PQ, ou la première parabole seule; une ligne $\frac{1 + \varepsilon_1}{1 + \varepsilon_2} < 1$ peut alors couper la parabole en des points pour lesquels ε_1 et ε_2 sont positifs, et alors on peut s'attendre encore une fois à ce qu'il n'y ait pas de système de trois phases.

Mais revenons après cette digression à l'examen de l'équation ($\varkappa'$). Nous avons examiné jusqu'ici la condition nécessaire pour que l'équation n'ait pas de racines réelles. Passons maintenant à d'autres cas possibles. Les racines de cette équation ont la forme:

$$\frac{v}{b} = \frac{1 \pm \sqrt{\left\{ 1 - \left[1 - x(1-x)\frac{c}{a} \right] \left[1 + x(1-x)\frac{\left(\frac{db}{dx}\right)^2}{b^2} \right] \right\}}}{1 - x(1-x)\frac{c}{a}}$$

ou

$$\frac{v}{b}=\frac{1\pm\sqrt{x(1-x)\frac{c}{a}\frac{\left(\frac{db}{dx}\right)^2}{b^2}}\sqrt{-\frac{\varepsilon_1}{(n-1)^2}+x\frac{\varepsilon_1-n^2\varepsilon_2}{(n-1)^2}+x(1-x)}}{1-x(1-x)\frac{c}{a}}$$

Nous supposons toujours que le dénominateur soit positif. Pour $x=0$ l'expression sous le radical est égale à $-\frac{\varepsilon_1}{(n-1)^2}$ et pour $x=1$ elle est égale à $-\frac{n^2\varepsilon_2}{(n-1)^2}$; pour ces valeurs de x, $\frac{v}{b}$ est donc imaginaire si ε_1 et ε_2 sont positifs. Or, nous avons supposé plus haut que $\sqrt{\varepsilon_1}+n\sqrt{\varepsilon_2}>n-1$, une supposition qui entraînait l'irréalité de $\frac{v}{b}$ sur toute la largeur, de $x=0$ à $x=1$. Supposons maintenant que $\sqrt{\varepsilon_1}+n\sqrt{\varepsilon_2}<n-1$.

Alors l'équation $-\frac{\varepsilon_1}{(n-1)^2}+x\frac{\varepsilon_1-n^2\varepsilon_2}{(n-1)^2}-x(1-x)=0$ a deux racines entre 0 et 1. Pour ces valeurs de x les deux valeurs de $\frac{v}{b}$ sont égales. Si x est extérieur à ces valeurs $\frac{v}{b}$ est imaginaire, et entre ces limites il y a deux valeurs de $\frac{v}{b}$, plus grandes que 1, qui satisfont. Que $\frac{v}{b}>1$ ou $\frac{v-b}{b}$ positif, c'est ce que l'on reconnaît e. a. en développant l'équation (α) comme équation du second degré en $v-b$. Les deux valeurs réelles de $\frac{v-b}{b}$ sont positives si $\frac{\left(\frac{db}{dx}\right)^2}{b^2}>\frac{c}{a}$; et l'équation en x exige que cette condition soit remplie, pour que les valeurs de $\frac{v}{b}$ soient réelles. Il résulte de là que, si les conditions $\varepsilon_1>0$, $\varepsilon_2>0$ et $\sqrt{\varepsilon_1}+n\sqrt{\varepsilon_2}<n-1$ sont remplies, le lieu géométrique des points d'intersection de $\frac{d^2\psi}{dx^2}=0$ et $\frac{d^2\psi}{dv^2}=0$ est une figure fermée. Les valeurs limites pour $N=\frac{x}{1-x}$ sont données par (voir formule γ):

$$\frac{\varepsilon_1}{(n-1)^2}-N\left\{1-\frac{\varepsilon_1+n^2\varepsilon_2}{(n-1)^2}\right\}+N^2\frac{n^2\varepsilon_2}{(n-1)^2}=0.$$

Les deux volumes coïncident pour une certaine valeur de x, égale à $\dfrac{b}{1 - x(1-x)\dfrac{c}{a}}$. L'existence d'une pareille figure fermée, à volumes supérieurs à b, signifie qu'à basse température les deux courbes $\dfrac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ et $\dfrac{d^2\psi}{dv^2} = 0$ ne s'entrecoupent pas. Ce n'est que pour une certaine valeur de T, p. ex. T_1, que les deux courbes se touchent. Aux températures plus basses toute la courbe $\dfrac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ est située dans l'espace où $\dfrac{d^2\psi}{dv^2}$ est négatif. A la température T_1 la branche des petits volumes de $\dfrac{d^2\psi}{dv^2} = 0$ a rejoint la branche des petits volumes de $\dfrac{d^2\psi}{dx^2} = 0$. A $T > T_1$ il y a une partie de $\dfrac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ qui se trouve dans le domaine où $\dfrac{d^2\psi}{dv^2}$ est positif. Mais, si la température s'élève davantage, il se produit une modification dans le mouvement relatif des deux courbes, et il y a une certaine température T_2, pour laquelle les branches des petits volumes des deux courbes sont de nouveau tangentes l'une à l'autre; et plus loin encore $\dfrac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ se trouve de nouveau tout entier à l'intérieur de $\dfrac{d^2\psi}{dv^2} = 0$. Il y alors deux températures, différentes il est vrai de T_1 et T_2, mais étroitement liées à celles-là, entre lesquelles on pourra s'attendre à trouver un équilibre de trois phases. Mais pour cela je renvoie à des chapitres précédents.

Les deux valeurs de x, qui comprennent le lieu géométrique des points d'intersection de $\dfrac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ et $\dfrac{d^2\psi}{dv^2} = 0$, ne sont généralement pas symétriques par rapport à $x = 0$ et $x = 1$. Si nous représentons ces deux valeurs par x_1 et x_2, nous avons

$$x_1 + x_2 = 1 + \frac{\varepsilon_1 - n^2\varepsilon_2}{(n-1)^2},$$

ou bien, si nous nommons x_m la moyenne de ces valeurs,

$$2x_m = 1 + \frac{\varepsilon_1 - n^2\varepsilon_2}{(n-1)^2}.$$

Si donc $\varepsilon_1 > n^2\varepsilon_2$, $x_m > \frac{1}{2}$ et inversement. Cette remarque peut contribuer à la résolution de la question de savoir si, pour des mélanges où il y a équilibre de trois phases entre deux températures T_1 et T_2, la grandeur l^2 est > 1 ou < 1. Si $l^2 < 1$, c. à d. si les points, dont ε_1 et ε_2 sont les coordonnées, sont situés sur une ellipse qui ne peut pénétrer dans l'espace compris entre les axes coordonnés et la première parabole qu'en un point où $\varepsilon_1 > 0$ et $\varepsilon_2 = 0$, on peut s'attendre à $x_m > \frac{1}{2}$. Mais si $l^2 > 1$, et que les points en question sont situés sur une hyperbole, on peut s'attendre à $\varepsilon_2 > 0$ et $\varepsilon_1 < n^2\varepsilon_2$.

Alors le lieu géométrique considéré est situé du côté de la composante ayant la plus petite molécule, une circonstance dont les mélanges d'éthane et d'alcools donnent un exemple. Dans le cas où $\varepsilon_1 = 0$ et $n^2\varepsilon_2 > 0$, on a $x_1 = 0$ et $x_2 = 1 - \frac{n^2\varepsilon_2}{(n-1)^2}$. Mais, si $x_1 = 0$, $v - b = 0$, d'où en même temps $T_1 = 0$, et il y a équilibre entre trois phases à toutes les températures au dessous de T_2. De même la valeur de T_1 serait nulle pour $\varepsilon_2 = 0$ et $\varepsilon_1 > 0$.

On ne doit toutefois pas perdre de vue que, si l'existence d'une pression sous laquelle trois phases peuvent coexister est étroitement liée à l'existence d'un lieu géométrique des points d'intersection de $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ et $\frac{d^2\psi}{dv^2} = 0$, il y a cependant des différences de détail. C'est ainsi que les limites de température, entre lesquelles une coexistence de trois phases peut s'observer, ne sont pas celles que nous avons indiquées par T_1 et T_2. Une raison en est déja l'existence théorique d'équilibres de trois phases *cachés*, mais en outre, l'existence ou l'absence d'un point de plissement caché n'a pas la même signification que l'intersection ou la non-intersection de $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ et $\frac{d^2\psi}{dv^2} = 0$. De plus, nous supposons ici que l'existence d'un état liquide est possible à toute température, quelque basse qu'elle soit. L'apparition de l'état solide pourrait évidemment être un empêchement à l'observation de la température que nous avons nommée T_1. C'est ainsi que pour les mélanges d'eau et de phénol on a observé une limite supérieure des températures auxquelles il y a trois

phases coexistantes; mais nous ne savons pas avec certitude s'il y a aussi une limite inférieure, au-dessus du zéro absolu.

Nous passons maintenant à l'examen de quelques propriétés du lieu géométrique des points d'intersection de $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ et $\frac{d^2\psi}{dv^2} = 0$; et nous supposerons en premier lieu que ce lieu géométrique est une figure fermée, située toute entière dans la région des volumes plus grands que b.

Mettons

$$(v - b)^2 + x(1 - x)\left(\frac{db}{dx}\right)^2 = x(1 - x)\frac{c}{a}v^2$$

sous la forme:

$$v^2 \left\{1 - x(1 - x)\frac{c}{a}\right\} - 2vb + \left\{b_1{}^2 + x(b_2{}^2 - b_1{}^2)\right\} = 0 \ldots . (\Phi)$$

Le troisième terme du premier membre ne dépend que de la première puissance de x, parce que $b^2 + x(1-x)\left(\frac{db}{dx}\right)^2$ peut s'écrire $b_1{}^2 + 2xb_1 \frac{db}{dx} + x^2\left(\frac{db}{dx}\right)^2$ et qu'il faut y ajouter $x(1-x)\left(\frac{db}{dx}\right)^2$. Le troisième terme devient ainsi $b_1{}^2 + \frac{db}{dx}\left(2b_1 + \frac{db}{dx}\right)x$, où $\frac{db}{dx} = b_2 - b_1$. Si nous posons $x(1-x)\frac{c}{a} = A$, l'équation (Φ) devient

$$v^2(1 - A) - 2vb + b_1{}^2 + x(b_2{}^2 - b_1{}^2) = 0 \ldots (\Phi')$$

Si nous cherchons les points de cette courbe où la tangente est parallèle à l'axe des x, c. à d. où $\frac{dv}{dx} = 0$, nous trouvons une seconde équation en différentiant (Φ') par rapport à x, v restant constant:

$$-v^2\frac{dA}{dx} - 2v(b_2 - b_1) + b_2{}^2 - b_1{}^2 = 0 \ldots\ldots (\Phi'')$$

En éliminant v entre (Φ') et (Φ''), nous obtenons une équation en x seul; aux valeurs de x satisfaisant à cette équation résultante, on a $\frac{dv}{dx} = 0$. Mais il y a un autre moyen d'arriver à une équation résultante.

Retranchant x (Φ'') de Φ' on trouve:

$$v^2 \left\{ 1 - A + x \frac{dA}{dx} \right\} - 2vb_1 + b_1{}^2 = 0,$$

et en ajoutant cette dernière équation à (Φ'') il vient:

$$v^2 \left\{ 1 - A - (1-x) \frac{dA}{dx} \right\} - 2vb_2 + b_2{}^2 = 0.$$

Donc

$$\frac{b_1}{v} = 1 \pm \sqrt{ \left\{ A - x \frac{dA}{dx} \right\} }$$

et

$$\frac{b_2}{v} = 1 \pm \sqrt{ \left\{ A + (1-x) \frac{dA}{dx} \right\} }.$$

Mais $\frac{b_1}{v}$ est certainement plus petit que 1, de sorte que dans l'expression de $\frac{b_1}{v}$ le signe — seul doit être conservé devant le radical. Laissant indécise pour le moment la question de savoir si $v > b_2$ ou $v < b_2$, nous trouvons en divisant $\frac{b_2}{v}$ par $\frac{b_1}{v}$

$$n = \frac{1 \pm \sqrt{ \left\{ A + (1-x) \frac{dA}{dx} \right\} }}{1 - \sqrt{ \left\{ A - x \frac{dA}{dx} \right\} }}$$

ou

$$n - 1 - n \sqrt{ \left\{ A - x \frac{dA}{dx} \right\} } \mp \sqrt{ \left\{ A + (1-x) \frac{dA}{dx} \right\} } = 0. \; . \; . \; (\Phi''')$$

Or,

$$A + (1-x) \frac{dA}{dx} = (1-x)^2 \frac{c}{a} \left\{ 1 - \frac{x}{a} \frac{da}{dx} \right\}$$

et

$$A - x \frac{dA}{dx} = x^2 \frac{c}{a} \left(1 + \frac{1-x}{a} \frac{da}{dx} \right)$$

Pour $x = 0$ le premier membre de l'équation (ϕ''') devient

$$n - 1 \mp \sqrt{\frac{c}{a_1}}$$

ou

$$n - 1 \mp \frac{n-1}{\sqrt{(1+\varepsilon_1)}};$$

cette expression est donc toujours positive, que l'on prenne le signe — ou le signe +, à condition que la grandeur ε_1 soit positive, comme c'est le cas ici. Pour $x = 1$ le premier membre de (ϕ''') devient égal à

$$(n - 1) - n\sqrt{\frac{c}{a_2}}$$

ou

$$n - 1 - \frac{n-1}{\sqrt{(1+\varepsilon_2)}}.$$

Cette valeur serait négative si ε_2 était négatif, ainsi que nous le supposerons dans un cas suivant, mais elle est positive si ε_2 est positif, ainsi que nous l'admettons en ce moment. Si le signe de la valeur du premier membre de (ϕ''') n'est pas le même pour $x = 0$ que pour $x = 1$, il doit y avoir une valeur de x, comprise entre 0 et 1, qui satisfait à (ϕ'''). Mais dans notre cas le premier membre de (ϕ''') a le même signe pour $x = 0$ et $x = 1$. Il ne résulte évidemment pas de là que (ϕ''') n'a pas de racine entre $x = 0$ et $x = 1$; cette équation pourrait en effet en avoir un nombre pair. L'équation n'a pas de racine, lorsque le lieu géométrique est imaginaire; mais si ce lieu existe, comme c'est le cas lorsque $1 > \frac{\sqrt{\varepsilon_1} + n\sqrt{\varepsilon_2}}{n-1}$, et que le lieu géométrique soit une figure fermée, il faut qu'il y ait deux racines. Si l'on représente graphiquement la valeur du premier membre de (ϕ''') entre $x = 0$ et $x = 1$, la courbe qui représente cette valeur commence et finit par une ordonnée positive. Si la courbe présente des ordonnées négatives, il faut qu'elle ait au moins deux fois une ordonnée nulle, et par conséquent aussi qu'elle passe par un minimum. Donc, s'il y a deux valeurs de x satisfaisant à (ϕ'''), il faut que l'équation, que l'on obtient en différentiant (ϕ''') par rapport à x, ait une racine.

Or $\frac{d(\Phi''')}{dx}$ est égal à :

$$-\frac{n}{2}\frac{-x\frac{d^2A}{dx^2}}{\sqrt{\left\{A-x\frac{dA}{dx}\right\}}}\mp\frac{1}{2}\frac{(1-x)\frac{d^2A}{dx^2}}{\sqrt{\left\{A+(1-x)\frac{dA}{dx}\right\}}}.$$

Cette expression doit donc s'annuler pour que (Φ''') passe par un minimum.

Elle s'annule si $\frac{d^2A}{dx^2}=0$, ou si

$$\frac{nx}{\sqrt{\left(A-x\frac{dA}{dx}\right)}}=\pm\frac{1-x}{\sqrt{\left\{A+(1-x)\frac{dA}{dx}\right\}}}.$$

Cette dernière condition ne peut être réalisée que si l'on garde le signe $+$ dans le second membre, en rejetant le signe $-$. Cela signifie que dans l'expression

$$n=\frac{1\pm\sqrt{\left\{A+(1-x)\frac{dA}{dx}\right\}}}{1-\sqrt{\left\{A-x\frac{dA}{dx}\right\}}}$$

on ne peut prendre que le signe $+$ au numérateur du 2[d] membre, c. à d. qu' il faut $\frac{b_2}{v}>1$. La courbe fermée doit donc rester confinée dans la région des volumes plus petits que b_2.

Si nous cherchons la valeur de x qui satisfait à

$$\frac{n^2x^2}{A-x\frac{dA}{dx}}=\frac{(1-x)}{A+(1-x)\frac{dA}{dx}},$$

il faut que (Φ''') soit négatif si l'on y substitue cette valeur de x, puisque nous avons vu que (Φ''') est positif pour $x=0$ et $x=1$. En effet, pour que l'équation $\Phi'''=0$ ait deux racines réelles, il ne suffit pas que Φ''' passe par un minimum, mais il faut encore que ce minimum soit négatif.

Si l'on substitue dans

$$n - 1 - n\sqrt{\left\{A - x\frac{dA}{dx}\right\}} - \sqrt{\left\{A + (1-x)\frac{dA}{dx}\right\}}$$

la valeur de

$$\sqrt{\left\{A - x\frac{dA}{dx}\right\}} = \frac{nx}{1-x}\sqrt{\left\{A + (1-x)\frac{dA}{dx}\right\}},$$

il faut que

$$n - 1 - \frac{n^2x + (1-x)}{1-x}\sqrt{\left\{A + (1-x)\frac{dA}{dx}\right\}}$$

soit négatif.

Or la condition exprimant que Φ''' passe par un minimum donne

$$\frac{dA}{dx} = A\frac{(1-x)^2 - n^2x^2}{x(1-x)\{1-x+n^2x\}}$$

et

$$A + (1-x)\frac{dA}{dx} = A\frac{(1-x)^2}{(1-x+n^2x)x(1-x)} = \frac{c}{a}\frac{(1-x)^2}{1-x+n^2x}.$$

Il faut donc que

$$(n-1) - \sqrt{\frac{c}{a}\{1-x+n^2x\}}$$

soit négatif.

Si nous écrivons $a = a_1(1-x) + a_2x - cx(1-x)$, $\frac{a_1}{c} = \frac{1+\varepsilon_1}{(n-1)^2}$ et $\frac{a_2}{c} = n^2\frac{1+\varepsilon_2}{(n-1)^2}$, il faut que

$$(n-1) - (n-1)\sqrt{\frac{1-x+n^2x}{(1-x)(1+\varepsilon_1)+xn^2(1+\varepsilon_2)-(n-1)^2x(1-x)}}$$

soit négatif. Tel sera le cas si le numérateur de l'expression sous le radical est plus grand que le dénominateur, ou si

$$(1-x)(1+\varepsilon_1) + n^2x(1+\varepsilon_2) - (n-1)^2x(1-x) < 1-x+n^2x$$

ou

$$(1-x)\varepsilon_1 + n^2x\varepsilon_2 - (n-1)^2x(1-x) < 0$$

ou

$$\frac{\varepsilon_1}{(n-1)^2} - x\left\{1 + \frac{\varepsilon_1 - n^2\varepsilon_2}{(n-1)^2}\right\} + x^2 < 0.$$

Les valeurs extrêmes de x pour la courbe fermée sont données par l'équation

$$\frac{\varepsilon_1}{(n-1)^2} - x\left\{1 + \frac{\varepsilon_1 - n^2\varepsilon_2}{(n-1)^2}\right\} + x^2 = 0.$$

Si le premier membre de cette équation est négatif, les valeurs de x satisfaisant à la même condition sont plus rapprochées, ainsi qu'on pouvait s'y attendre.

La condition que Φ''' ait un minimum négatif a été ramenée à la forme

$$\frac{\varepsilon_1}{(n-1)^2} - x\left\{1 + \frac{\varepsilon_1 - n^2\varepsilon_2}{(n-1)^2}\right\} + x^2 = -\Delta,$$

Δ étant une grandeur positive. Pour qu'il en soit ainsi pour des valeurs réelles de x (ε_1 et ε_2 étant positifs) il faut

$$\left\{1 + \frac{\varepsilon_1 - n^2\varepsilon_2}{(n-1)^2}\right\}^2 > \frac{\varepsilon_1}{(n-1)^2}$$

ou

$$1 - \frac{\sqrt{\varepsilon_1} + n\sqrt{\varepsilon_2}}{n-1} > 0.$$

Cette condition est remplie si les points, dont ε_1 et ε_2 sont les coordonnées, sont situés dans le domaine pour lequel le lieu géométrique considéré est une courbe fermée.

Ce que nous avons montré jusqu' ici se résume comme suit. De $(\Phi''') = 0$ nous avons déduit $\frac{d\Phi'''}{dx} = 0$ et nous avons cherché la condition pour que Φ''' devienne négatif par substitution de $\frac{d\Phi'''}{dx} = 0$. A vrai dire, il faudrait encore prouver que $\frac{d\Phi'''}{dx} = 0$ a des racines réelles, et de plus que la valeur de ces racines est d'accord avec le résultat obtenu. A cet effet nous allons examiner ce qui s'en déduit au sujet de

la valeur de x, qui satisfait à l'équation précédemment tirée de $\frac{d\Phi'''}{dx} = 0$, savoir

$$\frac{dA}{dx} = A \frac{(1-x)^2 - n^2x^2}{x(1-x)[1-x+n^2x]}.$$

Comme $\frac{dA}{dx} = \frac{c[a_1(1-x)^2 - a_2x^2]}{a^2}$ et $A = \frac{cx(1-x)}{a^2}$, nous trouvons après réduction

$$\frac{-a_1n^2 + a_2}{c} = (1-x)^2 - n^2x^2$$

ou

$$\frac{n^2(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)}{(n-1)^2} = (1-x)^2 - n^2x^2.$$

Pour x compris entre 0 et 1 le second membre de cette équation a une valeur qui diminue continuellement et qui est comprise entre 1 et $-n^2$. Il y aura donc une racine si $\frac{n^2(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)}{(n-1)^2} < 1$ et $> -n^2$, ou bien si

$$\varepsilon_1 > \varepsilon_2 - \left(\frac{n-1}{n}\right)^2$$

et

$$\varepsilon_1 < \varepsilon_2 + (n-1)^2.$$

Traçons par les points P et Q deux droites, inclinées à 45° sur les axes; $\varepsilon_1 < \varepsilon_2 + (n-1)^2$ et $\varepsilon_1 > \varepsilon_2 - \frac{(n-1)^2}{x^2}$ signifient que pour tous les points compris entre ces deux droites $\frac{dA}{dx} = 0$ a une racine réelle comprise entre $x = 0$ et $x = 1$. Si nous nous bornons à considérer des valeurs positives de ε_1 et ε_2, cet espace comprend une très grande partie de la première parabole, et de plus l'espace compris entre la parabole et les axes, que j'indiquerai par OPQ. Si nous posons $(1-x)^2 = \frac{n^2\varepsilon_2 + k}{(n-1)^2}$ et $n^2x^2 = \frac{n^2\varepsilon_1 + k}{(n-1)^2}$, ces deux équations conviendront à la valeur de x de la racine, moyennant une détermination convenable de k. Comme $(1-x) + x = 1$, la condition pour la détermination de k peut être mise sous la forme

$$\frac{n\sqrt{\varepsilon_2 + \frac{k}{n^2}}}{n-1} + \frac{\sqrt{\varepsilon_1 + \frac{k}{n^2}}}{n-1} = 1.$$

Si pour le mélange binaire ε_1 et ε_2 étaient tels que

$$\frac{n\sqrt{\varepsilon_2}}{n-1} + \frac{\sqrt{\varepsilon_1}}{n-1} = 1,$$

le point $(\varepsilon_1, \varepsilon_2)$ serait situé sur la parabole et tout le lieu géométrique se réduirait à un point. Mais on trouve alors que pour la racine de $\frac{d(\Phi''')}{dx} = 0$ la grandeur k doit être nulle, et que la valeur de x pour cette racine coïncide avec le point où tout le lieu géométrique s'est concentré. Si ε_1 et ε_2 ont une valeur telle, que $\frac{n\sqrt{\varepsilon_2}}{n-1} + \frac{\sqrt{\varepsilon_1}}{n-1} = 1$, le point $(\varepsilon_1, \varepsilon_2)$ est situé dans l'espace OPQ, et il existe un lieu géométrique entre deux valeurs x_1 et x_2. Si alors nous augmentons ε_1 et ε_2 tous deux de $\frac{k}{n^2}$, ce nombre peut être choisi de telle sorte qu'il soit satisfait à $\frac{d(\Phi''')}{dx} = 0$, donc à

$$\frac{n\sqrt{\varepsilon_2 + \frac{k}{n^2}}}{n-1} + \frac{\sqrt{\varepsilon_1 + \frac{k}{n^2}}}{n-1} = 1.$$

L'augmentation de ε_1 et ε_2 d'une même quantité signifie évidemment un déplacement du point $(\varepsilon_1, \varepsilon_2)$ dans une direction, qui fait un angle de 45° avec les axes, et cela d'une quantité telle, que la projection du déplacement sur chacun des axes est égal à $\frac{k}{n^2}$. Nous supposons que k soit positif. Nous trouvons donc la valeur de k en prenant n^2 fois la quantité dont les projections du point doivent être augmentées dans la direction en question, pour que le point vienne se placer sur la parabole. Si le point $(\varepsilon_1, \varepsilon_2)$ est en OPQ, k est positif. Mais pour des points à l'intérieur de la parabole k est négatif. Mais comme, dans le cas où le lieu géométrique fermé existe, le point $(\varepsilon_1, \varepsilon_2)$ doit être situé dans la région OPQ, nous avons affaire uniquement à des valeurs positives de k.

Nous avons donc $x > \frac{\sqrt{\varepsilon_1}}{n-1}$ et $1-x > \frac{n\sqrt{\varepsilon_2}}{n-1}$; et, comme les valeurs de x aux points du lieu géométrique satisfont à l'équation

$$\frac{\frac{\varepsilon_1}{(n-1)^2}}{x} + \frac{\frac{n^2\varepsilon_2}{(n-1)^2}}{1-x} = 1,$$

nous trouvons en substituant $x > \frac{\sqrt{\varepsilon_1}}{n-1}$ et $1-x > \frac{n\sqrt{\varepsilon_2}}{n-1}$

$$\frac{\sqrt{\varepsilon_1}}{n-1} + \frac{n\sqrt{\varepsilon_2}}{n-1} < 1,$$

une relation qui convient aux points de l'espace OPQ, au-dessus de la parabole.

Mais nous avons encore à faire une remarque relative à l'équation, qui détermine la valeur de x pour les points, où $\frac{dv}{dx} = 0$ pour la courbe fermée. Nous avons trouvé pour cette équation (φ''') la forme suivante:

$$n-1-n\sqrt{\left\{A - x\frac{dA}{dx}\right\}} \mp \sqrt{\left\{A + (1-x)\frac{dA}{dx}\right\}} = 0$$

ou

$$(n-1) - nx\sqrt{\frac{c}{a}\left\{1 + \frac{1-x}{a}\frac{da}{dx}\right\}} \mp (1-x)\sqrt{\frac{c}{a}\left\{1 - \frac{x}{a}\frac{da}{dx}\right\}} = 0.$$

Si nous cherchons les valeurs de $\frac{a + (1-x)\frac{da}{dx}}{a}$ et $\frac{a - x\frac{da}{dx}}{a}$, nous trouvons $\frac{a_2 - c(1-x)^2}{a}$ et $\frac{a_1 - cx^2}{a}$. Ces grandeurs doivent être positives, parce qu'elles interviennent sous le radical. Cette circonstance limite les valeurs de x, pour lesquelles $\frac{dv}{dx}$ peut s'annuller. Si $a_2 > c$, la première des valeurs mentionnées est positive pour toutes les valeurs de x, depuis $x = 0$ jusqu'à $x = 1$. La grandeur $\frac{a_2}{c}$ est égale à $\frac{n^2(1+\varepsilon_2)}{(n-1)^2}$

et donc certainement plus grande que 1 pour des valeurs positives de ε_2. La grandeur $a_1 - cx^2$ est positive, aussi longtemps que $x^2 < \frac{a_1}{c}$ et négative pour $x^2 > \frac{a_1}{c}$. Si $\frac{a_1}{c} < 1$, les valeurs de x voisines de 1 ne peuvent donc pas se présenter. Or, tel sera le cas si $1 > \frac{a_1}{c}$, ou $1 > \frac{1 + \varepsilon_1}{(n-1)^2}$, ou $n^2 - 2n > \varepsilon_1$. Si l'on représente par x_g la plus grande valeur de x pour laquelle on peut encore avoir $\frac{dv}{dx} = 0$, on a $1 + \varepsilon_1 = x_g{}^2\,(n-1)^2$, et cette valeur de ε_1 doit être positive.

Nous allons montrer maintenant que le minimum de (Φ''') ne peut pas être donné par le second facteur de $\frac{d(\Phi''')}{dx} = 0$, c. à d. par $\frac{d^2A}{dx^2} = 0$; et en même temps nous démontrerons ce théorème, que $\frac{dv}{dx} = 0$ ne peut se présenter qu'à des volumes plus petits que b_2. La grandeur $A = \frac{x(1-x)c}{a}$ commence par être nulle pour $x = 0$, et elle finit par être nulle pour $x = 1$. Elle passe donc par un maximum et de $\frac{dA}{dx} = \frac{c\,[\,a_1\,(1-x)^2 - a_2 x^2\,]}{a^2}$ on déduit que ce maximum se présente pour $\frac{x}{1-x} = \sqrt{\frac{a_1}{a_2}}$. En cet endroit $\frac{d^2A}{dx^2} < 0$ et l'on serait tenté de penser qu'il doit en être ainsi dans toute l'étendue entre $x = 0$ et $x = 1$. Il n'en est pas ainsi pourtant. Il y a des cas où la courbe représentative de A offre un point d'inflexion pour une certaine valeur de x, et pour des valeurs de x plus grandes $\frac{d^2A}{dx^2}$ est positif. En calculant la valeur de $\frac{d^2A}{dx^2}$ on trouve qu'elle peut se mettre sous la forme

$$\frac{d^2A}{dx^2} = -\frac{2c}{a^3}\left\{a_1 a_2 - c\,[a_1\,(1-x)^3 + a_2 x^3]\right\}.$$

Il s'agit donc de savoir si l'expression entre accolades peut s'annuler. Pour $x = 0$ elle se réduit à $a_1\,[a_2 - c]$ et, comme $\frac{a^2}{c} = \frac{n^2\,(1 + \varepsilon_2)}{(n-1)^2}$,

pour ε_2 positif la valeur de $a_2 - c$ sera certainement positive. Donc, pour $x = 0$ on a $\frac{d^2A}{dx^2} < 0$. Pour $x = 1$ cette grandeur devient $a_2(a_1 - c)$ et, comme $\frac{a_1}{c} = \frac{1+\varepsilon_1}{(n-1)^2}$, donc $\frac{a_1}{c} - 1 = \frac{1+\varepsilon_1}{(n-1)^2} - 1$, pour de petites valeurs de ε_1 et de grandes valeurs de n elle pourra devenir négative. Il en sera ainsi dès que $\varepsilon_1 < n^2 - 2n$. Il y a alors une valeur de x pour laquelle $\frac{d^2A}{dx^2}$ change de signe. Or, nous venons de voir que, si $\varepsilon_1 < n^2 - 2n$, la valeur de Φ''' n'est pas réelle sur toute l'étendue de $x = 0$ à $x = 1$. Il s'agit donc de savoir laquelle des deux valeurs de x est plus grande, celle pour laquelle Φ''' devient imaginaire, ou celle pour laquelle $\frac{d^2A}{dx^2}$ s'annulle. C'est là une question que l'on peut immédiatement trancher; il suffit de substituer dans $\frac{d^2A}{dx^2}$ la valeur limite pour laquelle Φ''' est réel, c. à d. $x_g = \sqrt{\frac{a_1}{c}}$. On trouve alors

$$\frac{d^2A}{dx^2} = -2\frac{c^3}{a^3}\left\{\frac{a_1}{c}\frac{a_2}{c} - \left[\frac{a_1}{c}(1-x)^3 + \frac{a_2}{c}x^3\right]\right\} =$$

$$= -2\frac{c^3}{a^3}\left\{x_g{}^2\frac{a^2}{c} - x_g{}^2(1-x_g)^2 - x_g\frac{a_1}{c}\right\}$$

ou

$$\frac{d^2A}{dx^2} = -\frac{2c^3}{a^3}x_g{}^2(1-x_g)\left\{\frac{a_2}{c} - (1-x_g)\right\}.$$

Comme $\frac{a_2}{c} > 1$ et a fortiori $> 1 - x_g$, $\frac{d^2A}{dx^2}$ est encore négatif.

Enfin, en introduisant les valeurs trouvées on peut encore vérifier que, si la valeur de la fonction Φ''' n'est pas réelle de $x = 0$ à $x = 1$, et que par conséquent la conclusion relative au minimum négatif de cette fonction ne puisse plus être considérée comme démontrée, il y a néanmoins encore une racine de $\frac{d(\Phi''')}{dx} = 0$, qui correspond à une valeur x plus petite que x_g, et qui a donc pour Φ''' la même signification que tantôt.

La racine de $\frac{d(\Phi''')}{dx} = 0$ est déterminée par l'équation:

$$\frac{a_2 - n^2 a_1}{c} = (1-x)^2 - n^2 x^2 \text{ (voir p. 414).}$$

Posant $\frac{a_1}{c} = x_g{}^2$ on a donc aussi

$$\frac{a_2}{c} - (1-x_g)^2 = (1-x)^2 - (1-x_g)^2 + n^2 (x_g{}^2 - x^2)$$

ou

$$\frac{a_2}{c} - (1-x_g)^2 = (x_g - x)\left\{2 + (n^2-1)(x_g + x)\right\};$$

et comme $\frac{a_2}{c} - (1-x_g)^2$ est positif, il faut donc aussi que $(x_g - x)$ soit positif, c. à d. que la racine de $\frac{d(\Phi''')}{dx} = 0$ correspond à une valeur de x plus petite que celle de la limite réelle de Φ'''. A cette limite $\Phi''' = 0$. Pour $x = 0$ Φ''' est positif; en son minimum intermédiaire Φ''' est donc négatif.

La relation $\Phi''' = 0$, qui fournit la valeur de x aux points où $\frac{dv}{dx}$ s'annulle sur la courbe fermée, est aussi vérifiée par la valeur de x au point où la courbe fermée se réduit à un seul point. Pour le démontrer, nous n'avons qu' à poser dans:

$$(n-1) - nx\frac{c}{a}(1-x)\sqrt{\left[\frac{a_2}{c(1-x)^2} - 1\right]} - (1-x)\frac{xc}{a}\sqrt{\frac{a_2}{cx^2} - 1} = 0$$

$x = \frac{\sqrt{\varepsilon_1}}{n-1}$ et $(1-x) = \frac{\sqrt{\varepsilon_2}}{n-1}$; on trouve alors que l'égalité est satisfaite. Nous ne gardons ici que le signe —, conformément à notre conclusion, que pour la courbe toute entière $v < b_2$. Et que le point isolé, où toute la courbe se concentre, satisfait aussi à $\frac{dv}{dx} = 0$, cela résulte de cette circonstance, qu'en un tel point $\frac{dv}{dx}$ à une valeur quelconque. La grandeur $\frac{a}{cx(1-x)} = \frac{1}{A}$ est égale à

$$\frac{a_1(1-x)+a_2x-cx(1-x)}{cx(1-x)}=\frac{a_1}{cx}+\frac{a_2}{c(1-x)}-1=$$
$$=\frac{1+\varepsilon_1}{(n-1)\sqrt{\varepsilon_1}}+\frac{n(1+\varepsilon_2)}{(n-1)\sqrt{\varepsilon_2}}-1$$

ou

$$\frac{a}{cx(1-x)}=\frac{\frac{1}{\sqrt{\varepsilon_1}}+\frac{n}{\sqrt{\varepsilon_2}}}{n-1}.$$

Puis $\sqrt{\frac{a_2}{c(1-x)^2}-1}=\sqrt{\frac{1}{\varepsilon_2}}$ et $\sqrt{\frac{a^2}{cx^2}-1}=\sqrt{\frac{1}{\varepsilon_1}}$.

En substituant ces valeurs on trouve:

$$(n-1)-\frac{(n-1)}{\frac{1}{\sqrt{\varepsilon_1}}+\frac{n}{\sqrt{\varepsilon_2}}}\left[\frac{n}{\sqrt{\varepsilon_2}}+\frac{1}{\sqrt{\varepsilon_1}}\right]=0.$$

Mettons l'équation de la courbe fermée sous la forme suivante:

$$\left(\frac{v}{b}\right)^2(1-A)-2\frac{v}{b}+(1+B)=0,$$

où B remplace l'expression

$$\frac{\left(\frac{db}{dx}\right)^2 x(1-x)}{b^2}=\frac{(n-1)^2x(1-x)}{(1-x)^2+2nx(1-x)+n^2x^2}.$$

Cherchons les points de cette courbe où $\frac{d\frac{v}{b}}{dx}=0$. Pour la branche située du côté des petits volumes un tel point se trouve à droite de celui pour lequel $\frac{dv}{dx}=0$; pour la branche passant par les grands volumes ce point est à gauche. En différentiant par rapport à x, $\frac{v}{b}$ restant constant, l'équation de la courbe sous sa dernière forme, nous trouvons la condition:

$$-\left(\frac{v}{b}\right)^2 \frac{dA}{dx} + \frac{dB}{dx} = 0,$$

ou

$$\frac{v}{b} = \pm \frac{\sqrt{\frac{dB}{dx}}}{\sqrt{\frac{dA}{dx}}},$$

d'où résulte que pour de tels points $\frac{dA}{dx}$ et $\frac{dB}{dx}$ doivent avoir le même signe. Or $\frac{dA}{dx} = \frac{c\left\{a_1(1-x)^2 - a_2 x^2\right\}}{a^2}$ et pour $\frac{dB}{dx}$ nous trouvons la valeur $\frac{(n-1)^2\left\{(1-x)^2 - n^2x^2\right\}}{(1-x+nx)^4}$. Donc $\frac{x}{1-x} \lessgtr \sqrt{\frac{a_1}{a_2}}$ va de pair avec $\frac{x}{1-x} \lessgtr \frac{1}{n}$; c. à d. que l'on a simultanément $\frac{x}{1-x} \lessgtr \frac{1}{n}$ et $\frac{x}{1-x} \lessgtr \frac{1}{n}\sqrt{\frac{1+\varepsilon_1}{1+\varepsilon_2}}$. Nous trouvons la condition qui détermine si $\frac{dB}{dx}$ et $\frac{dA}{dx}$ sont positifs ou négatifs, en substituant dans l'équation de la courbe la valeur trouvée pour $\frac{v}{b}$. Mettant cette équation sous la forme:

$$\left(\frac{v}{b} - 1\right)^2 = A\left(\frac{v}{b}\right)^2 - B,$$

nous trouvons

$$\left(\sqrt{\frac{\frac{dB}{dx}}{\frac{dA}{dx}}} - 1\right) = \pm\sqrt{\frac{A\frac{dB}{dx}}{\frac{dA}{dx}} - B}.$$

ou

$$\left(\sqrt{\frac{\frac{dB}{dx}}{\frac{dA}{dx}}} - 1\right) = \sqrt{\frac{A^2}{\frac{dA}{dx}} \frac{d\left(\frac{B}{A}\right)}{dx}}.$$

Et comme $\frac{B}{A} = \frac{(b_2 - b_1)^2}{c} \cdot \frac{a}{b^2}$ et $\frac{a}{b^2} = 27\, p_k$, on voit que $\frac{dA}{dx}$ et $\frac{dB}{dx}$

ont le même signe que $\frac{dp_k}{dx}$. Si donc $\frac{a_2}{b_2{}^2} > \frac{a_1}{b_1{}^2}$, ou $\varepsilon_2 > \varepsilon_1$, $\frac{dA}{dx}$ et $\frac{dB}{dx}$ sont positifs; ils sont négatifs dans le cas contraire. La droite qui dans la fig. 36 est bissectrice de l'angle des axes, ou qui dans la fig. 37 relie O' à O, établit la séparation entre $\varepsilon_2 \gtrless \varepsilon_1$. Pour $\frac{dp_k}{dx} > 0$ on a $p_{k2} > p_{k1}$, ou $\frac{a_2}{b_2{}^2} > \frac{a_1}{b_1{}^2}$ et $\varepsilon_2 > \varepsilon_1$; il en est ainsi pour tous les points situés à droite de cette ligne; pour les points à gauche c'est le contraire qui a lieu. Pour les points situés sur la ligne même on a $\varepsilon_2 = \varepsilon_1$ ou $\frac{dp_k}{dx} = 0$; mais alors on a aussi $\frac{dA}{dx} = \frac{dB}{dx} = 0$, donc $\frac{x}{1-x} = \frac{1}{n}$, ou, ce qui revient au même, $\frac{x}{1-x} = \sqrt{\frac{a_1}{a_2}} = \frac{1}{n}\sqrt{\frac{1+\varepsilon_1}{1+\varepsilon_2}}$.

Mais, ainsi qu'on l'a déja vu plus haut, cela exige que dans la formule $a_{12}{}^2 = l^2 a_1 a_2$ la valeur de l^2 soit plus grande que 1. Pour $\varepsilon_1 = \varepsilon_2$ on a $l^2 n^2 (1 + \varepsilon_1)^2 = \left[n + \frac{1+n^2}{2}\varepsilon_1\right]^2$ ou $ln\,(1 + \varepsilon_1) = n + \frac{1+n^2}{2}\varepsilon_1$. Nous avons alors

$$l = \frac{1 + \frac{1+n^2}{2n}\varepsilon_1}{1+\varepsilon_1}$$

ou

$$l - 1 = \frac{(n-1)^2}{2n\,(1+\varepsilon_1)}\varepsilon_1.$$

Pour l'espace OPQ, en dessous de la parabole,

$$(1 + n)\sqrt{\varepsilon_1} < n - 1,$$

de sorte que ε_1 peut atteindre comme plus grande valeur $\left(\frac{n-1}{n+1}\right)^2$, donc $(l-1)_{max} = \frac{(n-1)^4}{4n\,(n^2+1)}$. Lorsque n n'est pas très grand, $l - 1$ est petit. Ainsi p. ex. si $n = 2$, $l - 1 = \frac{1}{40}$; si $n = 3$, $l - 1 = \frac{2}{15}$.

Mais pour de grandes valeurs de n il n'en est plus ainsi. Toutefois, en aucun cas nous n'avons à craindre que l devienne assez grand pour que l'on ait $a_1 + a_2 - 2a_{12} < 0$. Afin que $c > 0$, il faudrait

$$2a_{12} < a_1 + a_2$$

ou

$$2l \sqrt{a_1 a_2} < a_1 + a_2$$

ou

$$2l < \sqrt{\frac{a_1}{a_2}} + \sqrt{\frac{a_2}{a_1}}$$

ou

$$2l < \frac{1}{n}\sqrt{\frac{1+\varepsilon_1}{1+\varepsilon_2}} + n\sqrt{\frac{1+\varepsilon_2}{1+\varepsilon_1}},$$

ce qui, dans notre cas, s'exprime

$$2l < n + \frac{1}{n}$$

ou

$$(l-1) < \frac{(n-1)^2}{2n}.$$

Or

$$l - 1 = \frac{(n-1)^2}{2n} - \frac{\varepsilon_1}{1+\varepsilon_1};$$

de sorte que $(l-1)_{max}$ reste au-dessous de la valeur qui rendrait $a_1 + a_2 - 2a_{12}$ égal à 0.

En discutant la possibilité de l'existence de valeurs de $v > b_2$, dans le cas où le lieu géométrique des points d'intersection des courbes $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ et $\frac{d^2\psi}{dv^2} = 0$ est une courbe fermée, nous avons examiné le cas où l'équation $(\Phi''') = 0$ (p. 409) n'a pas de racines réelles entre $x = 0$ et $x = 1$. Nous avons mis alors cette équation sous la forme suivante:

$$n - 1 - nx\sqrt{\frac{c\,a_2}{a} - \frac{c\,(1-x)^2}{a}} \mp (1-x)\sqrt{\frac{c\,a_1}{a} - \frac{cx^2}{a}} = 0,$$

et nous avons montré que, si $n > 2$, la valeur de $a_1 - cx^2$ peut devenir négative pour de grandes valeurs de x. La valeur limite de x est alors $x_g = \sqrt{\frac{a_1}{c}}$. Nous avons remarqué à ce propos que, dans le cas où il

existe une telle valeur limite de x, notre conclusion relative à une valeur minima négative de Φ''' ne peut plus être considérée comme démontrée; mais en même il est à remarquer que dans ces conditions la démonstration du théorème que $v < b_2$ perd également sa valeur. En effet, si la substitution de $x = x_g$ rend positif le premier membre de (Φ'''), alors que, comme nous l'avons vu plus haut, ce premier membre est positif pour $x = 0$, il faut qu'il y ait une valeur de x satisfaisant à (Φ''') $= 0$, aussi bien sur la branche où le troisième terme de Φ''' est négatif que sur celle où ce terme est positif. Il n'est donc pas nécessaire que (Φ''') passe par un minimum, et la raison pour laquelle le troisième terme serait positif n'existe plus, de sorte qu'il n'est plus nécessaire que l'on ait $v < b_2$.

Cherchons quelle est dans ce cas la condition pour que

$$n - 1 - nx_g \frac{\sqrt{\{a_2 - c\,(1-x_g)^2\}}}{a} < 0$$

ou

$$\frac{n-1}{n} < \frac{x_g \sqrt{\frac{a_2}{c} - (1-x_g)^2}}{\frac{a}{c}}.$$

Posons à cet effet

$$\frac{a}{c} = \frac{a_1}{c}(1-x_g) + \frac{a_2 x_g}{c} - x_g(1-x_g)$$

ou

$$\frac{a}{c} = x_g^2(1-x_g) + \frac{a_2 x_g}{c} - x_g(1-x_g)$$

ou encore

$$\frac{a}{c} = x_g \left\{\frac{a_2}{c} - (1-x_g)^2\right\}.$$

La condition devient alors

$$\frac{n-1}{n} < \frac{1}{\sqrt{\left\{\frac{a_2}{c} - (1-x_g)\right\}}}$$

ou

$$\frac{a_2}{c} - (1-x_g)^2 < \frac{n^2}{(n-1)^2}$$

ou

$$\frac{n^2(1+\varepsilon_2)}{(n-1)^2}-(1-x_g)^2<\frac{n^2}{(n-1)^2}$$

ou

$$\frac{n^2\varepsilon_2}{(n-1)^2}-(1-x_g)^2<0$$

ou

$$\frac{n\sqrt{\varepsilon_2}}{n-1}<1-x_g\,.$$

Tenant compte de ce que $x_g=\sqrt{\frac{a_1}{c}}=\frac{\sqrt{1+\varepsilon_1}}{n-1}$, nous obtenons la condition :

$$(n-1)>\sqrt{1+\varepsilon_1}+n\sqrt{\varepsilon_2}.$$

Avant d'examiner la signification de cette condition, je ferai remarques que nous aurions pu arriver à ce résultat d'une manière moins compliquée.

Substituons directement la valeur $v=b_2$ dans l'équation de la courbe fermée, et cherchons quelle est alors la valeur de x qui satisfait à l'équation. Si $v=b_2$, on a $v-b=(b_2-b_1)(1-x)$ et $v^2=b_2{}^2$. L'équation α (p. 390) devient alors

$$\frac{(n-1)^2}{n^2}(1-x)=\frac{c\,x(1-x)}{a}$$

ou

$$\frac{(n-1)^2}{n^2x}=\frac{c}{a}=\frac{1}{\frac{a_1}{c}(1-x)+\frac{a_2}{c}x-x(1-x)}$$

ou

$$\frac{1}{n^2x}=\frac{1}{(1+\varepsilon_1)(1-x)+n^2(1+\varepsilon_2)x-x(1-x)(n-1)^2}\,;$$

et nous trouvons comme condition pour le calcul de la valeur de x pour laquelle $v=b_2$:

$$\frac{1+\varepsilon_1}{(n-1)^2}(1-x)+\frac{n^2\varepsilon_2}{(n-1)^2}x-x(1-x)=0$$

ou

$$x^2-x\left\{1+\frac{1+\varepsilon_1-n^2\varepsilon_2}{(n-1)^2}\right\}+\frac{1+\varepsilon_1}{(n-1)^2}=0\ \ldots \qquad (\beta)$$

Comme $1+\varepsilon_1$ doit être certainement positif, puisqu'on ne saurait se figurer une valeur négative de a_1, nous voyons que, si l'équation (β) a des racines réelles, il faut qu'elle en ait deux pour des valeurs positives de x, et cela dans tous les cas, même si ε_1 et ε_2 étaient négatifs. La condition de réalité est

$$1+\frac{1+\varepsilon_1-n^2\varepsilon_2}{(n-1)^2}>\frac{2\sqrt{1+\varepsilon_1}}{n-1}$$

ou

$$1-\frac{\sqrt{(1+\varepsilon_1)}}{n-1}>\frac{n\sqrt{\varepsilon_2}}{n-1}.$$

ce qui est la condition trouvée ci-dessus.

Si de nouveau nous représentons graphiquement dans un système d'axes ε_1 et ε_2 la condition de possibilité de $v>b_2$, nous obtenons une parabole, la même que dans la fig. 36 de la page 394, mais déplacée dans le sens de l'axe ε_1 d'une quantité $=1$ vers le bas. Nous ne dessinerons pas cette parabole, mais nous nous figurerons les points d'intersection P'' et Q'' avec l'axe ε_1 et une droite $\varepsilon_1=-1$. Pour que la condition $v>b_2$ soit remplie, il faut que le point $(\varepsilon_1, \varepsilon_2)$ soit situé à l'intérieur de l'espace que j'appellerai $O''\,P''\,Q''$. Mais, pour que la figure fermée soit possible, il faut que le point $(\varepsilon_1, \varepsilon_2)$ soit placé dans l'espace $O\,P\,Q$, — et dans les deux cas au dessous de la parabole correspondante. Or cela n'est possible que si les deux domaines se recouvrent au moins au partie. Cela exige $(n-1)^2>1$, ou $n>2$. Les points $(\varepsilon_1, \varepsilon_2)$ qui donnent une courbe fermée pour laquelle $v>b_2$ entre deux valeurs de x sont donc confinées dans un espace plus petit, limité encore une fois par les axes et une parabole. Dans ce cas la parabole touche l'axe ε_1 à une distance $n(n-2)$ de l'origine, mais coupe l'axe ε_2 à une distance $\frac{n(n-2)}{n^2}=\frac{n-2}{n}$. La condition pour que les deux valeurs de x, pour lesquelles $v=b_2$, coïncident et que la courbe fermée soit tangente à la droite $v=b_2$ est donc celle-ci, que le point $(\varepsilon_1, \varepsilon_2)$ soit placé sur cette parabole. Alors $x=\sqrt{\frac{1+\varepsilon_1}{(n-1)^2}}$ et $1-x=\frac{n\sqrt{\varepsilon_2}}{n-1}$. Si l'on compare cette valeur de x avec celle que nous avons nommée x_g, on remarque que x_g est non seulement la plus grande valeur de x pour laquelle $\frac{dv}{dx}=0$ sur la courbe fermée, mais encore la valeur de x au

point où la courbe fermée touche la droite $v = b_2$. S'il y a des volumes plus grands que b_2, le volume le plus grand correspond à une valeur de x plus petite que x_g.

Examinons de plus près l'espace commun à OPQ et $O''P''Q''$, où le point $(\varepsilon_1, \varepsilon_2)$ doit être situé pour que la condition $v > b_2$ soit satisfaite. Pour une valeur très grande de n cet espace sera très grand dans la direction de l'axe ε_1, mais dans la direction de l'axe ε_2 il reste limité à une valeur $1 - \frac{2}{n}$, donc inférieure à l'unité. Or, nous pouvons indiquer par une simple construction une règle pour trouver la situation des points $(\varepsilon_1, \varepsilon_2)$, satisfaisant à la condition que la portion, découpée de la droite $v = b_2$ par la courbe fermée, ait une valeur déterminée.

Il résulte de l'equation (β) de la p. 425 que

$$2x = 1 + \frac{1+\varepsilon_1 - n^2\varepsilon_2}{(n-1)^2} \pm \sqrt{\left\{\left[\frac{1+\varepsilon_1 - n^2\varepsilon_2}{(n-1)^2}\right]^2 - 4\,\frac{1+\varepsilon_1}{(n-1)^2}\right\}}.$$

Si l'on représente par x_2 la plus grande valeur de x et par x_1 la plus petite, on a

$$(x_2 - x_1)^2 = \left[1 + \frac{1+\varepsilon_1 - n^2\varepsilon_2}{(n-1)^2}\right]^2 - 4\,\frac{1+\varepsilon_1}{(n-1)^2}$$

ou

$$2\sqrt{\left\{\frac{1+\varepsilon_1}{(n-1)^2} + \frac{(x_2-x_1)^2}{4}\right\}} = 1 + \frac{1+\varepsilon_1}{(n-1)^2} + \frac{(x_2-x_1)^2}{4} - n^2\left\{\frac{\varepsilon_2}{(n-1)^2} + \frac{(x_2-x_1)^2}{4n^2}\right\}$$

ou encore

$$1 - \sqrt{\left[\frac{1+\varepsilon_1}{(n-1)^2} + \frac{(x_2-x_1)^2}{4}\right]} = n\sqrt{\left[\frac{\varepsilon_2}{(n-1)^2} + \frac{(x_2-x_1)^2}{4n^2}\right]}$$

Les points pour lesquels $x_2 - x_1$ a la même valeur sont donc situés de nouveau sur une parabole, ayant la même forme que celle de la fig. 36; mais maintenant elle a subi deux déplacements.

Le premier déplacement est celui par lequel tous les points de la parabole sont abaissés d'une quantité $= 1$ dans le sens de l'axe ε_1, et par lequel cette parabole devient la limite supérieure de l'espace qui nous occupe en ce moment. Quant au second déplacement, il a lieu

dans le sens de l'axe de la parabole. Ce second déplacement doit avoir une grandeur telle, qu'on puisse le considérer comme résultant d'un déplacement $\frac{(x_2 - x_1)^2}{4}(n-1)^2$ dans le sens des ε_1 négatifs et d'un déplacement $\frac{(x_2 - x_1)^2}{4}\frac{(n-1)^2}{n^2}$ dans le sens des ε_2 négatifs. A mesure que $x_2 - x_1$ augmente, le second déplacement devient donc de plus en plus important; mais, lorsque le déplacement est devenu tel que la parabole n'a plus aucun point dans l'espace primitif OPQ, nous avons dejà dépassé la grandeur possible de $x_2 - x_1$. Les limites de $x_2 - x_1$ sont donc d'un côté 0, de l'autre côté $1 - \frac{1}{n-1} = \frac{n-2}{n-1}$. Cette valeur maxima de $x_2 - x_1$, qui est elle-même nulle pour $n = 2$, se rapproche de 1 à mesure que n augmente. Voici une autre façon d'exprimer ce qui précède. Si nous avons un point $(\varepsilon_1, \varepsilon_2)$ dans l'espace commun à OPQ et $O''P''Q''$, la courbe fermée présente des volumes plus grands que b_2; si l'on déplace ce point dans la direction de l'axe de la parabole, jusqu'à ce qu'il rencontre la première parabole déplacée, la projection du déplacement sur l'axe ε_1 donne la valeur de $\frac{(x_2 - x_1)^2}{4}(n-1)^2$ et la projection sur l'axe ε_2 la valeur de $\frac{(x_2 - x_1)^2}{4}\frac{(n-1)^2}{n^2}$. La longueur de la droite tracée par le point donné, dans la direction de l'axe de la parabole, jusqu'à ce qu'elle rencontre la seconde parabole, fait donc connaître la grandeur de $(x_2 - x_1)^2$; nous pouvons ajouter à cela que cette même ligne, prolongée en sens contraire, donc en-dessous du point donné, nous apprend quelle est la valeur de x moyenne entre x_1 et x_2. Si le prolongement de cette ligne passe par le point $\varepsilon_2 = 0$, $\varepsilon_1 = -1$, la moyenne de x_1 et x_2 correspond précisément $x = \frac{1}{2}$. Si cette droite coupe l'axe ε_1 au-dessous de $\varepsilon_1 = -1$, on a $\frac{x_1 + x_2}{2} < \frac{1}{2}$ et inversement. On déduit notamment de (β)

$$x_1 + x_2 = 1 + \frac{1 + \varepsilon_1 - x^2\varepsilon_2}{(n-1)^2},$$

d'où, posant $\frac{x_1 + x_2}{2} = x_m$,

$$1 - 2x_m = -\frac{1 + \varepsilon_1 - n^2\varepsilon_2}{(n-1)^2}.$$

Pour une valeur donnée de x_m cela représente une droite, dont la direction est donnée par $\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2} = n^2$. Cette droite coupe l'axe ε_1 en un point $\varepsilon_1 + 1 = -(n-1)^2(1-2x_m)$; cette formule exprime la régle donnée.

De pareilles règles peuvent être données pour la dimension et la situation de la courbe fermée elle-même, — et pour la connaissance exacte des propriétés de cette courbe de telles règles ne sont pas sans importance. C'est ainsi que l'équation (β') de la page 392 conduit à

$$(x_2-x_1)^2 = \left\{1 + \frac{\varepsilon_1 - n^2\varepsilon_2}{(n-1)^2}\right\}^2 - \frac{4\,\varepsilon_1}{(n-1)^2},$$

où x_1 et x_2 représentent les valeurs de x qui comprennent la courbe. Comme il en résulte que

$$1 - 4\left\{\frac{\varepsilon_1}{(n-1)^2} + \frac{(x_2-x_1)^2}{4}\right\} = n\,4\left\{\frac{\varepsilon_2}{(n-1)^2} + \frac{(x_2-x_1)^2}{4n^2}\right\},$$

on voit que le lieu géométrique des points ε_1 et ε_2, pour lesquels la courbe fermée a la même largeur, est encore une fois la parabole OPQ, mais déplacée en sens contraire de l'axe d'une quantité telle, que la projection sur l'axe ε_1 est égale à $(n-1)^2\frac{(x_2-x_1)^2}{4}$. Pour les points de OPQ même la largeur est égale à 0, et pour l'origine, où ε_1 et ε_2 sont nuls, tandis que $x_2 - x_1 = 1$, la courbe occupe toute la largeur. La diminution des valeurs de ε_1 et ε_2, obtenue par un déplacement en sens contraire de l'axe de la parabole, favorise donc l'intersection de $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ et $\frac{d^2\psi}{dv^2} = 0$, et contribue à la non-miscibilité. Nous trouvons de même, en représentant par x_m la valeur de $\frac{x_1 + x_2}{2}$:

$$1 - 2x_m = -\frac{\varepsilon_1 - n^2\varepsilon_2}{(n-1)^2}.$$

Si l'on mène donc par l'origine une droite parallèle à l'axe de la parabole, cette droite forme la limite entre les points pour les-

quels $x_m \gtrless \frac{1}{2}$. Aux points où $\varepsilon_1 > n^2\varepsilon_2$, on a $x_m > \frac{1}{2}$ et inversement.

Voici encore une dernière propriété. L'equation (β'), qui fait connaître la valeur de x appartenant à un système donné de valeurs de ε_1 et ε_2, peut encore s'écrire:

$$\frac{\varepsilon_1}{(n-1)^2}\frac{1}{x} + \frac{n^2\varepsilon_2}{(n-1)^2}\frac{1}{1-x} = 1.$$

Si $x = x_1$ pour une de ces valeurs limites, cette équation devient

$$\frac{\varepsilon_1}{(n-1)^2}\frac{1}{x_1} + \frac{n^2\varepsilon_2}{(n-1)^2}\frac{1}{1-x_1} = 1.$$

Or, x_1 restant constant, cette dernière équation exprime que les points (ε_1, ε_2) sont placés en ligne droite. Cette droite doit contenir le point pour lequel non seulement l'une des valeurs limites est égale à x_1, mais encore l'autre, de sorte que les deux valeurs de x se confondent. On a dans ce cas $x_1 = \frac{\sqrt{\varepsilon_1}}{n-1}$ et $1 - x_1 = \frac{n\sqrt{\varepsilon_2}}{n-1}$. En substituant ces valeurs dans l'équation de la droite, nous retrouvons la relation limite entre ε_1 en ε_2, en d'autres termes l'équation de la parabole. Cette droite est donc une tangente à la parabole, et elle la touche au point où la seconde valeur limite de x, ou x_2, se confond avec x_1. De là la règle suivante. Si dans l'espace OPQ on trace une tangente à la parabole, cette tangente contient tous les points (ε_1, ε_2) pour lesquels une des valeurs limites est égale à la valeur de x au point de contact. Si l'on trace une seconde tangente à la parabole, le point d'intersection avec la premiere tangente présente cette propriété, que les valeurs de x_1 et x_2 qui s'y rapportent sont les valeurs de x aux deux points de contact. Une tangente étant tracée, on peut mener par tous les points de cette droite, situés à gauche du point de contact, donc par tous les points pour lesquels ε_2 est plus petit et ε_1 plus grand qu'au point de contact, des tangentes vers des points où ε_1 est plus grand, donc $x_2 > x_1$ et inversement. Si l'on veut indiquer quelle est la partie de l'espace OPQ au-dessous de la parabole dans laquelle sont situés les points, pour lesquels les valeurs de ε_1 et ε_2 sont tels, que la courbe fermée toute entière reste confinée dans des valeurs de $x > \frac{1}{2}$ ou des valeurs $< \frac{1}{2}$, on doit

commencer par chercher le point de la parabole où $x_1 = x_2 = \frac{1}{2}$. C'est le point pour lequel $\varepsilon_1 = n^2\varepsilon_2$; ce point est donc placé sur la droite parallèle à l'axe de la parabole, menée par l'origine. Ce point étant trouvé, on mène la tangente à la parabole. Cette tangente découpe de l'axe ε_1 une portion dont la longueur $= \frac{(n-1)^2}{2}$ et de l'axe ε_2 une portion $\frac{(n-1)^2}{2n^2}$. Cette tangente est donc parallèle à la droite PQ de la fig. 36, et elle découpe des axes des portions égales à $\frac{OP}{2}$ et $\frac{OQ}{2}$. Elle partage l'espace OPQ, au-dessous de la parabole, en 3 parties, savoir celle qui est située au-dessous d'elle-même et deux autres au-dessus, bornées par la parabole et l'un des axes. Parmi ces deux parties, celle de droite contient les points pour lesquels la courbe fermée reste dans des valeurs de $x < \frac{1}{2}$. Pour la partie de gauche c'est le contraire qui a lieu.

D'après ce résultat, les deux cas seraient possibles, ou bien que la courbe fermée reste limitée à des valeurs de $x > \frac{1}{2}$, ou bien à des valeurs $< \frac{1}{2}$. Mais, si l'on demande s'il est probable que les deux cas se présentent, on doit juger cette probabilité d'après la valeur que l^2 doit prendre dans ces deux cas. Le point où les deux espaces se touchent est celui où $\varepsilon_1 = n^2\varepsilon_2 = \frac{(n-1)^2}{4}$. Afin que ce point puisse exister, il faut:

$$(2n + \varepsilon_1 + n^2\varepsilon_2)^2 = 4\, l^2 (1 + \varepsilon_1)\, n^2 (1 + \varepsilon_2).$$

On déduit de là, par substitution des valeurs de ε_1 et ε_2,

$$l_2 = \frac{(n+1)^4}{(n+1)^4 + 4(n-1)^4},$$

donc dans tous les cas une valeur de $l^2 < 1$. Cette valeur devient de plus en plus petite, à mesure que n augmente, et la valeur limite pour $n = \infty$ est $\frac{1}{5}$. Or, il n'est pas probable que l^2 prenne jamais une valeur

aussi petite et, si l'on tient compte de ce que, pour des points de la partie de gauche, pour lesquels $x > \frac{1}{2}$, la valeur de l^2 devrait être plus petite encore, on arrive à ce résultat que, si n est considérable, le cas où la courbe fermée reste dans des valeurs de $x > \frac{1}{2}$ ne se présentera pas facilement. Pour $n = 2$, la valeur de l^2 au point de raccordement des deux espaces est égale à $\frac{81}{85}$, et pour $n = 3$ la valeur est égale à $\frac{4}{5}$, et ces valeurs de l^2 peuvent probablement être considérées comme possibles. Nous arrivons donc à ce résultat, que pour des valeurs pas trop grandes de n, p. ex. $n = 3$, la courbe fermée, si elle existe, peut correspondre à $x > \frac{1}{2}$, mais que pour de grandes valeurs de n, et aussi si l'on pouvait avoir $l^2 > 1$, l'autre cas, $x < \frac{1}{2}$, est possible.

Il me semble que maintenant le moment est venu de se demander si l'absence d'intersection des courbes $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ et $\frac{d^2\psi}{dv^2}$ entraîne la disparition de la complication dans la ligne spinodale, et si donc la température, à laquelle les deux courbes en question se touchent, est en même temps la température à laquelle les deux points de plissement *hétérogènes* de la courbe spinodale coïncident. Il est certain qu'à mesure que les deux points d'intersection des deux courbes se rapprochent, les deux points de plissement *hétérogènes* se rapprochent également. Mais il ne résulte pas nécessairement de là que, si les deux points d'intersection coïncident, il en est de même des deux points de plissement. Il n'est même pas probable a priori qu'il en soit ainsi. L'existence de points d'intersection des deux courbes ne dépend que des propriétés de ces courbes, sans qu'une troisième $\frac{d^2\psi}{dxdv} = 0$ ait aucune influence là-dessus. Mais l'allure de la courbe spinodale résulte des propriétés des trois courbes $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$, $\frac{d^2\psi}{dv^2} = 0$ et $\frac{d^2\psi}{dxdv} = 0$; et cette seule circonstance fait prévoir que, lorsque les courbes $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ et $\frac{d^2\psi}{dv^2} = 0$ se touchent, les deux

points de plissement de la courbe spinodale se trouveront à une certaine distance l'un de l'autre. S'il en est ainsi, cela signifie que les limites de température entre lesquelles les points de plissement hétérogènes apparaissent et disparaissent sont plus larges que celles, entre lesquelles les deux courbes $\frac{d^2\psi}{dx^2}=0$ et $\frac{d^2\psi}{dv^2}=0$ commencent à se couper et cessent de le faire; et il en sera ainsi a fortiori des limites de température entre lesquelles un système de trois phases se présente sur la ligne binodale, donc entre lesquelles ce système existe. Qu'il en est ainsi d'ailleurs, c'est ce qu'on reconnaît en examinant de plus près les particularités qui se présentent dans l'allure de la courbe spinodale, dans le cas où les deux courbes s'entrecoupent. Supposons que les circonstances soient les mêmes que dans la fig. 12 (t. XIII, p. 80), c. à d. que nous supposons que la ligne $\left(\frac{dp}{dx}\right)_v=0$ se trouve dans une région où les volumes sont plus petits que celle où s'étend la courbe $\frac{dp}{dv}=0$; nous supposerons d'ailleurs que la température soit encore un peu plus basse, de façon que les deux branches de $\frac{dp}{dv}=0$ soient encore séparées pour $x=0$. Les isobares entrent alors dans la figure par $x=1$, ont le $\left(\frac{dv}{dx}\right)_p$ négatif et s'infléchissent vers cette courbe dans le voisinage de $\frac{dp}{dv}=0$, pour la couper à angle droit. La grandeur $\left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_p$ est donc positive. Pour les lignes q la grandeur $\left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_q$ est négative dans le voisinage de $\frac{dp}{dv}=0$. En un point de contact des lignes p et q, c. à d. en un point de la ligne spinodale, $\left(\frac{dv}{dx}\right)_{spin}$ est positif en vertu de la formule (voir t. XIII p. 61):

$$\left(\frac{dv}{dx}\right)_{spin}=\left(\frac{dv}{dx}\right)_{p=q}\frac{\left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_q}{\left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_p}.$$

Et suivant la formule (voir t. XIII, p. 63):

$$\left(\frac{dp}{dx}\right)_{spin} = \left(\frac{dp}{dx}\right)_v \left\{ 1 - \frac{\left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_q}{\left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_p} \right\}$$

$\left(\frac{dp}{dx}\right)_{spin}$ a le même signe que $\left(\frac{dp}{dx}\right)_v$ et est donc négatif. En leur point de contact les deux courbes p et q ne s'entrecoupent pas: en ce point la courbe p se trouve d'un côté de la ligne q, p. ex. au-dessous. Mais dans la fig. 12 nous avons représenté, à gauche de $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$, un second contact d'une ligne p et d'une ligne q; là la ligne p reste au-dessus de la ligne q. Entre les deux il faut donc qu'il existe un point de contact établissant la transition entre les deux cas, et où il y a intersection en même temps que contact. En ce point on n'a pas seulement

$$\left(\frac{dv}{dx}\right)_p = \left(\frac{dv}{dx}\right)_q, \text{ mais encore } \left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_p = \left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_q, \text{ donc aussi } \frac{dp}{dx} = 0.$$

C'est donc un point de plissement. Si l'on cherche ce point de plissement, sans perdre de vue l'allure des lignes p et q, on trouve que ce point n'est pas situé sur la ligne q particulière passant par le plus haut point de la courbe $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$, et qui a en ce point une direction parallèle à l'axe des x, en même temps qu'elle y présente un point d'inflexion, mais sur une ligne q située à gauche de celle-là, et sur laquelle la valeur de p est également plus grande; d'ailleurs, comme $\left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_p$ est positif, ce point de plissement doit être situé au-dessous du point de plissement de la ligne q. Evidemment — mais cela est sans importance pour notre raisonnement —, il doit y avoir un second point de plissement à gauche de $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$, pour qu'en des points de la ligne spinodale où x est très petit le contact des lignes p et q puisse de nouveau se faire de telle façon, que la ligne p se retrouve toute entière d'un côté de la ligne q, maintenant du côté que nous appellerons inférieur. En ce second point de plissement il faut que la ligne p, venant de droite, soit située d'abord

au-dessus de la ligne q qu'elle touchera, pour être située au-dessous au-delà du point de contact. Mais ce qui est bien important pour notre raisonnement, c'est que le premier de ces points de plissement, le plus élevé des deux points de plissement hétérogènes (je l'ai appelé antérieurement le point de plissement réalisable, bien qu'il ne mérite pas tout à fait ce qualificatif), même s'il est situé au-dessus de la courbe binodale, se trouve sur une isobare de pression plus élevée que celle au point où $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ passe par son minimum de volume. Figurons-nous maintenant le cas où la courbe fermée, dont il a été question plus haut, s'est concentrée en un seul point; il n'y a donc plus d'intersection des deux courbes $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ et $\frac{d^2\psi}{dv^2} = 0$, et en ce point isolé la ligne q présente un point d'inflexion avec tangente horizontale; alors le point de plissement réalisable existe encore, donc aussi l'autre, le point de plissement caché. Il en sera ainsi a fortiori lorsque la courbe fermée existe encore et que l'intersection des deux courbes $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ et $\frac{d^2\psi}{dv^2} = 0$ n'existe pas, pour la seule raison qu'elles se touchent. Car alors la ligne q, qui passe par le point de contact, présente encore un maximum et un minimum de volume et est située au-dessous de la ligne q, pour laquelle ces deux points coïncident.

Nous sommes donc en droit de faire la représentation graphique suivante. Prenons un axe x et un axe p, et construisons une figure, donnant en premier lieu la pression le long de la branche liquide de la ligne $\frac{d^2\psi}{dv^2} = 0$ et en second lieu la pression le long de la branche liquide de la ligne spinodale. Pour ne pas trop interrompre le raisonnement nous ne parlerons pas des autres branches, et d'ailleurs nous nous bornerons à considérer le cas où $T_{k_2} > T_{k_1}$. La première ligne s'abaisse alors continuellement. Si les températures sont très basses, — inférieures à $\frac{27}{32}\, T_k$ conformément à l'équation d'état approchée —, tous les points de cette ligne sont situés au-dessous de l'axe x. Mais, comme nous voulons nous occuper uniquement de la situation relative des deux courbes à représenter, nous n'indiquerons pas la hauteur absolue à laquelle elles devraient être dessinées. La deuxième ligne a ses extrémités aux mêmes points que la première et elle est tout entière située au-dessus de celle-là.

Ce sera donc aussi une courbe descendant en moyenne rapidement. Mais, s'il y a sur la première ligne des points indiquant les intersections de $\frac{dp}{dx} = 0$ et $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$, la seconde ligne ne s'abaissera pas continuellement; elle passera par un maximum et un minimum de p. La valeur minima de p correspond à une valeur de x plus petite que la valeur de x au premier point d'intersection, et le maximum de p à une valeur de x plus grande que celle du second point d'intersection. Ces valeurs maxima et minima sont celles des deux points de plissement *hétérogènes*. Si les deux points d'intersection se sont confondus sur la ligne mentionnée en premier lieu, il y a encore un maximum et un minimum de pression sur la seconde. Et ce n'est qu'à une température, à laquelle il n'est pas encore question de contact des deux courbes $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ et $\frac{d^2\psi}{dv^2} = 0$, ou à laquelle ce contact a déjà depuis longtemps cessé de se produire, que la complication dans l'allure de la ligne p aura disparu pour la spinodale. Au moment de la disparition, cette ligne p présente au point, où les pressions maxima et minima se confondent, une tangente horizontale et un point d'inflexion. Si dans une pareille figure on dessinait encore une troisième ligne, indiquant la pression le long de la binodale, cette troisième ligne aurait une forme compliquée; mais à ce sujet je me contenterai de renvoyer à des notes antérieures [1]).

Mais nous concluons de tout ceci, qu'il n'est pas nécessaire que les courbes $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ et $\frac{d^2\psi}{dv^2} = 0$ s'entrecoupent, pour qu'il existe sur la ligne spinodale deux points de plissement hétérogènes. Il suffit que ces deux courbes soient suffisamment rapprochées l'une de l'autre, pour que la ligne spinodale présente la complication décrite, et il peut même se former un système de trois phases.

Il en résulte l'existence des points de plissement hétérogènes pour des mélanges, dont les propriétés sont représentées par n et par des valeurs positives de ε_1 et ε_2, qui ne sont pas limitées à l'espace OPQ au-dessous de la parabole. Cet espace doit être augmenté d'une partie de la parabole elle-même, dans le voisinage du sommet. La forme théorique exacte de cette partie ne peut se déterminer que par un examen de la ligne spinodale elle-même. Mais, vu les difficultés que présente une pareille

[1]) Ces *Archives*, 1905.

étude, je me contenterai d'indiquer la façon dont je me suis formé pour moi-même une idée de l'exactitude de mes prévisions; cette partie serait de nouveau limitée approximativement par une parabole qui, comparée à la précédente, serait déplacée dans le sens de l'axe; mais les considérations suivantes doivent être regardées tout au plus comme une sorte de calcul empirique. Si la courbe $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ est située toute entière à l'intérieur de $\frac{d^2\psi}{dv^2} = 0$, mais dans le voisinage de cette dernière, il y a deux autres courbes, une courbe $\frac{d^2\psi}{dv^2} = 0$ se rapportant à une température plus basse et une courbe $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ se rapportant à une température plus basse encore, qui peuvent se toucher et s'entrecouper dans l'espace extérieur à $\frac{d^2\psi}{dv^2} = 0$, où se trouve la ligne spinodale et où existent les deux points de plissement hétérogènes, séparés ou coïncidants.

Si l'on représente pour $\frac{d^2\psi}{dv^2} = 0$ la basse température par $T' = \frac{T}{k}$ et pour $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ par $T'' = \frac{T}{k'}$, on obtient par élimination de T l'équation suivante qui, à quelques changements près, ressemble à l'équation (α') de la page 390:

$$v^2 \left\{ 1 - x(1-x) \frac{k'}{k} \frac{\frac{d^2a}{dx^2}}{2a} \right\} - 2bv + \left\{ b^2 + x(1-x) \left(\frac{db}{dx}\right)^2 \right\} = 0.$$

Si l'on traite cette équation comme on l'a fait avec (α'), on trouve, dans le cas où la courbe fermée se concentre en un point, la condition:

$$n - 1 = \sqrt{\left(\varepsilon_1 - \frac{k' - k}{k}\right)} + n\sqrt{\left(\varepsilon_2 - \frac{k' - k}{k}\right)}.$$

Cela représente la même parabole que plus haut, mais déplacée dans le sens des deux axes d'une quantité égale à $\frac{k' - k}{k}$.

La valeur de T pour laquelle les points de plissement imités se confondent dans ce calcul est maintenant k ou k' fois plus élevée.

Nous allons maintenant déduire, de tout ce qui a été dit de l'intersection des courbes $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ et $\frac{d^2\psi}{dv^2} = 0$, dans le cas où le lieu des points d'intersection est une courbe fermée, quelques résultats relatifs à la miscibilité, parfaite ou imparfaite, à l'état liquide, et nous allons les comparer avec les faits observés. Toute cette discussion des propriétés de la surface fermée n'aurait probablement pas été nécessaire, si nous avions pu prévoir le résultat auquel nous sommes arrivés. Mais pour le moment j'en ai eu besoin pour arriver à ce résultat; d'ailleurs, la connaissance de la plupart des propriétés examinées est nécessaire, si l'on ne veut pas se contenter d'indications plus ou moins vagues, mais qu'on désire formuler des assertions bien nettes.

J'ai déjà traité plus haut (p. 406) une des significations de la courbe fermée. Dans ce cas le premier contact des courbes $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ et $\frac{d^2\psi}{dv^2} = 0$ se produit à une basse température T_2; si la température est plus élevée, les deux courbes s'entrecoupent. Mais à une température suffisamment élevée les deux points d'intersection se rapprochent de nouveau, et pour $T = T_1$ il y a de nouveau contact. Dans le cas considéré $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ devait, au-dessus de $T = T_1$, de nouveau se trouver dans la région où $\frac{d^2\psi}{dv^2}$ est négatif. Mais un autre cas peut se présenter.

La température allant croissant, l'intersection des deux courbes peut continuer dans le même sens, et il peut y avoir encore contact à $T = T_1$. Mais alors la courbe $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ doit disparaître dans la région où $\frac{d^2\psi}{dv^2}$ est positif. J'ai donné antérieurement (t. XIII, p. 71) l'équation qui doit décider si $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ disparaît dans l'une ou l'autre région; cette équation est

$$\frac{cx_g(1 - x_g)}{a} \gtrless \frac{4y_g^2}{1 + y_g}.$$

Si l'on a le signe $>$, $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ disparaît dans le domaine où $\frac{d^2\psi}{dv^2}$ est positif, et inversement. Et pour répondre à la question de savoir si c'est le premier cas ou le second qui se présente, nous devons examiner cette

équation, en tenant compte de ce que ε_1 et ε_2 sont positifs, et que les points $(\varepsilon_1, \varepsilon_2)$ sont situés au-dessous de la parabole OPQ.

Les valeurs de x_g et y_g dépendent de n et sont complètement déterminées par cette grandeur; or d'après le tableau de valeurs calculées donné antérieurement (t. XIII, p. 67), x_g ne peut varier qu'entre $^1/_3$ et $^1/_2$ et y_g entre $^1/_2$ et 0. Le second membre de l'inégalité à étudier est donc entièrement déterminé par le rapport de grandeur des molécules; quant au premier membre, il dépend en outre de ε_1 et ε_2.

Mettons ce premier membre sous la forme

$$\frac{cx(1-x)}{a} = \frac{cx(1-x)}{a_1(1-x) + a_2 x - cx(1-x)} =$$
$$\frac{1}{\frac{a_1}{c}\frac{1}{x} + \frac{a_2}{c}\frac{1}{1-x} - 1} = \frac{1}{\frac{1+\varepsilon_1}{(n-1)^2}\frac{1}{x} + \frac{n^2(1+\varepsilon_2)}{(n-1)^2(1-x)} - 1}$$

ou

$$\frac{cx(1-x)}{a} = \frac{1}{\frac{1}{(n-1)^2}\frac{1}{x} + \frac{n^2}{(n-1)^2}\frac{1}{1-x} + \left[\frac{\varepsilon_1}{(n-1)^2}\frac{1}{x} + \frac{n^2\varepsilon_2}{(n-1)^2}\frac{1}{1-x} - 1\right]};$$

nous avons suprimé l'indice de x_g.

Il y a une série de valeurs de ε_1 et ε_2 (voir p. 430) pour lesquelles la valeur de $\frac{\varepsilon_1}{(n-1)^2}\frac{1}{x} + \frac{n^2\varepsilon_2}{(n-1)^2}\frac{1}{1-x} - 1$ est nulle. Toutes ces valeurs sont données par la droite, qui touche la parabole en un point où $\frac{\sqrt{\varepsilon_1}}{n-1} = x$; ce point, tout comme la parabole elle-même, est déterminé par la valeur de n, et est situé sur la droite qui passe par l'origine, avec une direction $\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2} = n^2\left(\frac{x}{1-x}\right)^2$. Si n devient très grand, cette direction se rapproche de $\frac{n^2}{4}$; tandis qu'elle se rapproche de n^2 pour des valeurs de x peu supérieures à $\frac{1}{2}$. Tous les systèmes de valeurs de ε_1 et ε_2, correspondant à des points situés au-dessus de la parabole, s'obtiennent en traçant des droites parallèles à la tangente en question. C'est ainsi que

$$\frac{\varepsilon_1}{(n-1)^2}\frac{1}{x} + \frac{n^2\varepsilon_2}{(n-1)^2}\frac{1}{1-x} - 1 = \pm x$$

représente tous les points inférieurs à cette tangente, si l'on donne à α le signe négatif; et l'on peut alors faire descendre le second membre jusqu'à -1, en quel cas l'origine elle-même pourrait être représentée. On obtient tous les points au-dessus de la tangente, en donnant à α le signe positif, et en laissant augmenter α jusqu'a ce que $1 + \alpha = \frac{1}{x}$, en quel cas on atteint le point Q. Si α est tel que $1 + \alpha = \frac{1}{1-x}$, on obtient le point P.

Pour des points situés au-dessous de la tangente nous avons donc

$$\frac{cx(1-x)}{a} = \frac{1}{\frac{1}{(n-1)^2}\frac{1}{x} + \frac{n^2}{(n-1)^2}\frac{1}{1-x} - \alpha},$$

où α est compris entre 0 et 1; sur la tangente même $\alpha = 0$.

Pour des points au-dessus de la tangente:

$$\frac{cx(1-x)}{a} = \frac{1}{\frac{1}{(n-1)^2}\frac{1}{x} + \frac{n^2}{(n-1)^2}\frac{1}{1-x} + \alpha},$$

et α est compris entre 0 et $\frac{1}{x} - 1$; mais, pour obtenir des points au-dessus de la tangente et du côté de P, il ne faut pas aller plus loin que $\alpha = \frac{1}{1-x} - 1$. Il va de soi qu'il faut examiner la valeur de l^2 pour établir, de la même façon que nous l'avons vu plus haut par un exemple, la probabilité de la réalisation de ces points.

Dans la forme que nous avons donnée à $\frac{cx(1-x)}{a}$, le dénominateur se compose de deux parties. La première, $\frac{1}{(n-1)^2}\frac{1}{x} + \frac{n^2}{(n-1)^2}\frac{1}{1-x}$, ne dépend que de n; mais la seconde α dépend aussi de ε_1 et ε_2, et comme le second membre de l'inégalité, que nous avons à examiner, dépend uniquement de n, on ne peut pas s'attendre à ce que la question de la disparition de la courbe $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ dans la région où $\frac{d^2\psi}{dv^2}$ est négatif ou bien dans l'autre puisse être tranchée par la simple connaissance du

rapport de grandeur des molécules. Il y a cependant un résultat que nous pouvons déjà considérer comme acquis, c'est qu' à mesure que la parallèle s'écarte davantage de l'origine, c. à d. que les valeurs de ε_1 et ε_2 sont plus grandes, la valeur du premier membre de l'inégalité devient plus petite, et qu'il y a donç plus de chance que le second membre l'emporte sur le premier. Pour des valeurs relativement grandes de ε_1 et ε_2 la disparition de $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ aura lieu plutôt dans la région où $\frac{d^2\psi}{dv^2} < 0$, et la non-miscibilité sera réduite. C'est ainsi que pour $n = \infty$, une valeur à laquelle correspond $x = \frac{1}{3}$ et $y = \frac{1}{2}$ et $\frac{n}{n-1} = 1$, le premier membre de l'inégalité a la valeur 2 à l'origine, et la valeur $\frac{2}{3}$ en tous les points de la tangente en question ; et si nous introduisons encore dans nos calculs la partie située au dessus de la tangente et à gauche, cette valeur sera $\frac{1}{2}$ pour le point P ; quant au second membre il est égal à $\frac{2}{3}$. Pour des points situés sur la tangente, la courbe $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ disparaît précisément sur la limite séparant la région où $\frac{d^2\psi}{dv^2}$ est positif de celle ou il est négatif. Pour les points au-dessus de la tangente $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ disparaît dans la région où $\frac{d^2\psi}{dv^2}$ est négatif, et pour ceux situés au-dessous c'est le contraire qui a lieu.

Mais tâchons de trouver pour une valeur quelconque de n quel est l'endroit où $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ disparaît. Il est vrai que la relation entre n, x et y est très compliquée (tome XIII, p. 66, équation 4), mais j'ai été agréablement surpris de voir qu'une réduction assez simple conduisait au résultat cherché. Partant de l'équation (4), nous pouvons écrire :

$$\frac{1}{n-1} + x = \frac{x(1-x)}{1-2x} \{1-y\}$$

et

$$\frac{n}{n-1} - (1-x) = \frac{x(1-x)}{1-2x} \{1-y\}.$$

Elevons la première de ces équations au carré et divisons ensuite par x; élevons de même la seconde au carré et divisons par $1-x$; la somme des deux donne alors

$$\frac{1}{x}\frac{1}{(n-1)^2}+\frac{1}{1-x}\frac{n^2}{(n-1)^2}-1=\frac{x(1-x)}{(1-2x)^2}(1-y)^2.$$

Pour le second membre on peut écrire $\frac{1}{4}\frac{(1-y)^2}{y^3}$, de sorte que la condition pour que $\frac{d^2\psi}{dv^2}$ soit positif ou négatif, au point où $\frac{d^2\psi}{dx^2}=0$ disparaît, devient, pour les points situés au-dessous de la tangente,

$$\frac{1}{1-\alpha+\frac{1}{4}\frac{(1-y)^2}{y^3}} \gtrless \frac{4y^2}{1+y}.$$

Dans cette équation $\alpha=1$ pour l'origine et $\alpha=0$ pour la tangente elle-même. Avec $\alpha=1$ le critérium devient:

$$y(1+y)\gtrless(1-y)^2.$$

Pour $y=\frac{1}{2}$, ce qui correspond à $n=\infty$, le premier membre de l'inégalité est égal à $\frac{3}{4}$ et le second $=\frac{1}{4}$. On a donc dans ce cas $\frac{d^2\psi}{dv^2}>0$, ainsi que nous l'avons déjà trouvé. Mais pour $y=0$, ce qui correspond à $n=1$, le premier membre serait nul et le second égal à 1. Dans ce cas limite on aurait donc $\frac{d^2\psi}{dv^2}<0$. Il faut donc qu'il y ait une valeur transitoire de n, et cette valeur correspond à $3y=1$ ou $y=\frac{1}{3}$. D'après le tableau de la page 67 du tome XIII, la valeur correspondante de x est environ 0,41 et celle de $n=3,4$.

Pour les points de la tangente, où $\alpha=0$, la condition s'écrit:

$$\frac{1}{1+\frac{1}{4}\frac{(1-y)^2}{y^3}} \gtrless \frac{4y^2}{1+y}$$

ou

$$0\gtrless 4y^3-3y+1$$

ou

$$0 \lessgtr (1-2y)^2(1+y).$$

Il est impossible de satisfaire à cette inégalite avec le signe $>$; ce n'est que pour $y=\frac{1}{2}$ qu'il y a égalité des deux membres, ainsi que nous l'avons déjà vu d'ailleurs. Nous en concluons que, quelque grand que soit n, pour tous les points de la tangente $\frac{d^2\psi}{dx^2}=0$ disparaît dans la région où $\frac{d^2\psi}{dv^2}$ est négatif. Il en sera donc ainsi a fortiori pour tous les points au-dessus de la tangente. Aussi longtemps que y est compris entre $\frac{1}{3}$ et $\frac{1}{2}$, donc que $n>3,4$, on peut indiquer une droite, parallèle à la tangente, sur laquelle les points $(\varepsilon_1, \varepsilon_2)$ doivent être situés pour que la disparition de $\frac{d^2\psi}{dx^2}=0$ se fasse précisément sur la limite $\frac{d^2\psi}{dv^2}=0$. Mais pour des valeurs de $y<\frac{1}{3}$ et de $n<3,4$, pour tous les points situés au-dessous de la parabole la disparition se fera dans la région où $\frac{d^2\psi}{dv^2}$ est négatif, de sorte que la courbe $\frac{d^2\psi}{dx^2}=0$ sera située à l'intérieur de $\frac{d^2\psi}{dv^2}=0$, tant à une température inférieure à T_1, c. à d. avant le premier contact, qu'à un température supérieure à T_2, c. à d. après le second contact.

La situation de la droite, contenant les points où s'opère le changement de signe de $\frac{d^2\psi}{dv^2}$, est déterminée par la valeur de $z=1-\frac{3y-1}{4y^3}$, ou $z=\frac{(2y-1)^2(1+y)}{4y^3}$. La grandeur z a donc toujours le même signe et, comme elle ne peut pas être plus grande que 1, il faut que y soit toujours plus grand que $\frac{1}{3}$. L'équation de cette ligne est donc:

$$\frac{\varepsilon_1}{(n-1)^2}\frac{1}{x}+\frac{n^2\varepsilon_2}{(n-1)^2}\frac{1}{1-x}=\frac{3y-1}{4y^3}.$$

Nous avons ainsi trouvé également le moyen de décider, si la tem-

pérature à laquelle $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ disparaît est plus élevée ou plus basse que la température critique du mélange $x = x_g$, en d'autres termes si $T_g \gtrless T_k$. Si $T_g < T_k$, la courbe $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ a quitté le domaine où $\frac{d^2\psi}{dv^2} < 0$, du côté de la branche des petits volumes de $\frac{d^2\psi}{dv^2} = 0$; cette branche existe même encore à la température T_g. Pour l'autre cas la figure 10 (tome XIII, p. 77) donne la représentation de la situation relative des deux courbes, après qu'elles se sont séparées. La condition $T_g \gtrless T_k$ peut s'écrire (t. XIII, p. 71):

$$\frac{2c}{b} x(1-x) \frac{1-y}{(1+y)^2} \gtrless \frac{8}{27} \frac{a}{b}$$

ou

$$\frac{27}{4} \frac{cx(1-x)}{a} \gtrless \frac{(1+y)^2}{(1-y)}.$$

Posant de nouveau $\frac{cx(1-x)}{a} = \frac{1}{1-\alpha+\frac{(1-y)^2}{4y^3}}$, la condition peut s'écrire:

$$\frac{27}{4} \frac{1}{1-\alpha+\frac{(1-y)^2}{4y^3}} \gtrless \frac{(1+y)^2}{1-y}.$$

Pour $\alpha = 1$, c. à d. pour l'origine O, cette condition devient:

$$27\, y^3 \gtrless (1+y)^2 (1-y).$$

Pour $y = \frac{1}{2}$, ou $n = \infty$, le premier membre de l'inégalité est égal à $\frac{27}{8}$ et le second membre à $\frac{9}{8}$; cela signifie que $T_g = 3\, T_k$. Mais pour $y = 0$ ou $n = 1$ le premier membre est nul et le second $= 1$. Il y a donc une valeur de y pour laquelle $T_g = T_k$, et il faut évidemment que cette valeur soit plus grande que celle, que nous avons trouvée ci-dessus en déterminant pour quelle valeur de y la courbe $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ disparaît sur

la limite $\frac{d^2\psi}{dv^2}=0$. Aussi, si nous substituons $y=\frac{1}{3}$, le premier membre est égal à 1 et le 2[d] égal à $\frac{32}{27}$. L'égalité des deux membres exige que y soit à peu près égal à 0,36, à quoi correspond $n=3{,}7$; et ceci n'est pas beaucoup plus grand, que ce que nous avons trouvé pour la plus petite valeur de n, pour laquelle $\frac{d^2\psi}{dx^2}=0$ sort de $\frac{d^2\psi}{dv^2}=0$.

Pour la tangente, où $\alpha=0$, la condition devient:

$$\frac{27}{4}\frac{1}{1+\frac{(1-y)^2}{4y^3}} \gtrless \frac{(1+y)^2}{(1-y)}.$$

Pour les points de la tangente nous ne pouvons pas nous attendre à une autre valeur de y que $\frac{1}{2}$. Aussi la dernière inégalité peut-elle s'écrire:

$$0 \gtrless (1-2y)^2(1+4y+10y^2+y^3).$$

Si nous nommons x' la valeur qu'il faut attribuer à x pour que l'inégalité se change en égalité, pour une valeur donnée de y, cette grandeur α' est donnée par la relation:

$$1-\alpha'=\frac{27}{4}\frac{1-y}{(1+y)^2}-\frac{(1-y)^2}{4y^3}.$$

Dans le problème précédent, où il s'agissait de trouver la relation nécessaire entre x et y pour que $\frac{d^2\psi}{dx^2}=0$ disparût sur la courbe $\frac{d^2\psi}{dv^2}=0$, nous avions

$$1-\alpha=\frac{3y-1}{4y^3}.$$

Pour $\alpha'-\alpha$ nous trouvons donc:

$$x'-\alpha=\frac{1+y}{4y^2}-\frac{27}{4}\frac{1-y}{(1+y)^2}$$

ou

$$\alpha'-\alpha=\frac{(1+y)^3-27y^2(1-y)}{4y^2(1+y)^2}=\frac{(1-2y)^2(1+7y)}{4y^2(1+y)^2}.$$

Il résulte de là, comme on pouvait s'y attendre, que x' est toujours plus grand que x, sauf pour $y = \frac{1}{2}$; alors $x = 0$, c. à d. que cette égalité se présente pour les points de la tangente. Mais ce cas n'est qu'un cas limite, car il exigerait $u = \infty$. La fig. 38 représente graphiquement la relation entre x et y pour les deux problèmes. Pour l'origine $x = 1$ et pour la tangente $x = 0$. A l'origine on a $y = \frac{1}{3}$ pour le premier problème et $y = 0,36$ pour le second; tandis que pour $x = 0$ $y = \frac{1}{2}$ dans les deux

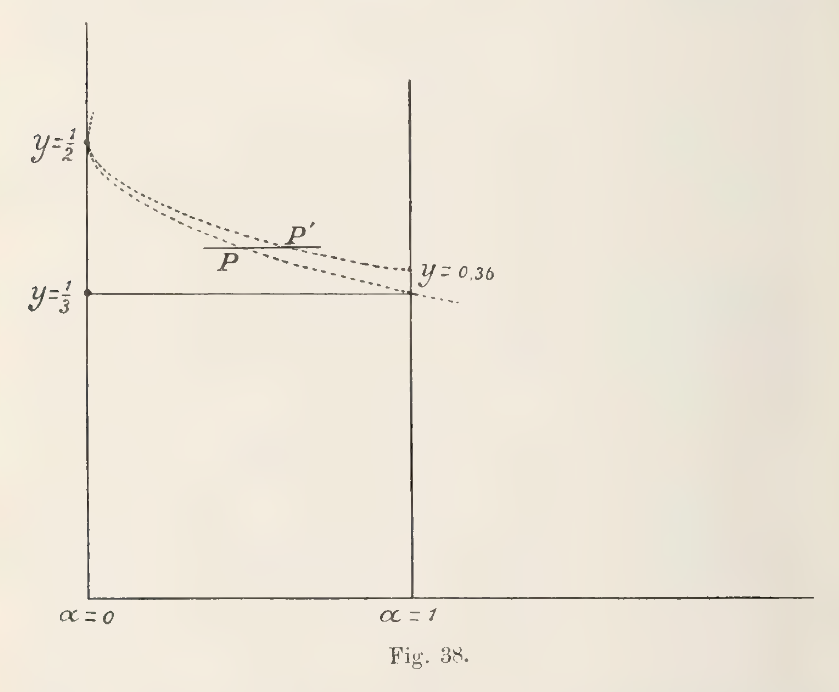


Fig. 38.

cas. La ligne $y = f(a)$ qui correspond au second problème est toujours située au-dessus de celle du premier. Aussi, pour des valeurs égales de y, le point P' correspond-il à une plus grande valeur de x que le point P.

Nous avons considéré la courbe fermée, dont il a été question dans les pages précédentes, comme la projection de l'intersection de deux surfaces, savoir $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ et $\frac{d^2\psi}{dv^2} = 0$, construites sur un axe x, un axe

v et un axe T. Supposons que l'axe x soit dirigé vers la droite, l'axe v en avant, l'axe T vers le haut. Les projections de ces intersections sur les autres plans de projection seront également des courbes fermées, à allure généralement continue. Nous nous occuperons ici particulièrement de la projection sur le plan Tx. Cette projection présentera un point plus haut et un point plus bas que les autres; elle pourra aussi être enfermée à droite et à gauche entre des valeurs maxima et minima de x, ces valeurs de x étant les mêmes que celles qui enferment la projection vx. Mais dans la projection vx le point le plus haut et le point le plus bas de la projection Tx ne présentent rien de particulier, si ce n'est que la projection vx est touchée en ces points, qui correspondent à un maximum et à un minimum de température, par une courbe $\frac{d^2\psi}{dv^2} = 0$ et aussi par une courbe $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$. A toute température comprise entre ce maximum et ce minimum, la projection vx est coupée en deux points par une courbe $\frac{d^2\psi}{dv^2} = 0$, de même que par une courbe $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$. Mais le contact peut se produire, p. ex. pour le minimum de température, en un point qui est situé soit à droite, soit à gauche de celui où v passe par un minimum, mais peut coïncider avec ce dernier dans des cas particuliers. Au point où T est minimum, la grandeur $\frac{dv}{dx}$ peut donc être positive ou négative.

Ceci s'applique également au point où T est maximum, mais en général c'est le premier point qui est le plus important.

Si $\frac{dv}{dx}$ est positif au premier point, il en est de même de $\frac{dv}{dx}$ au point où $\frac{d^2\psi}{dv^2} = 0$ touche la courbe fermée et, comme $\frac{d^3\psi}{dv^2dx} + \frac{d^3\psi}{dv^3}\frac{dv}{dx} = 0$, au point où T est minimum la grandeur $\frac{d^3\psi}{dv^2dx}$ est négative. De même, comme la courbe fermée est touchée en ce point par $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$, de sorte que $\frac{d^3\psi}{dx^3} + \frac{d^3\psi}{dx^2dv}\frac{dv}{dx} = 0$, et que le contact se fait de telle façon, que la courbe fermée est tout entière à l'intérieur de $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$, la grandeur $\frac{d^3\psi}{dx^3}$ est positive et $\frac{d^2p}{dx^2}$ également.

Si le minimum de température se présentait exactement au point de la courbe fermée où $\frac{dv}{dx} = 0$, on aurait à la fois $\frac{d^2p}{dxdv} = 0$ et $\frac{d^3\psi}{dx^3} = 0$. Par contre, si $\frac{dv}{dx}$ est négatif, $\frac{d^2p}{dxdv}$ et $\frac{d^3\psi}{dx^3}$ le sont également.

Lorsque la courbe s'est concentrée en un seul point, il en est de même de ses deux autres projections, et dans ce cas il est aisé d'exprimer ces projections au moyen de ε_1, ε_2 et n. Nous avons en effet trouvé plus haut que $x = \frac{\sqrt{\varepsilon_1}}{n-1}$ et $1 - x = \frac{n\sqrt{\varepsilon_2}}{n-1}$. La valeur de $\frac{v}{b}$ est alors égale $\frac{1}{1-A}$ ou $1 + B$, c. à d. que $\frac{v}{b} = 1 + \frac{(n-1)^2}{n} \frac{\sqrt{\varepsilon_1}\sqrt{\varepsilon_2}}{(\sqrt{\varepsilon_1} + \sqrt{\varepsilon_2})^2}$ ou $\frac{v-b}{b} = \frac{(n-1)^2}{n} \frac{\sqrt{\varepsilon_1}\sqrt{\varepsilon_2}}{(\sqrt{\varepsilon_1} + \sqrt{\varepsilon_2})^2}$. Pour $\varepsilon_1 = 0$ aussi bien que pour $\varepsilon_2 = 0$ on a $v - b = 0$, et, comme il s'agit d'un point situé sur la ligne $\frac{dp}{dv} = 0$, $T = 0$. Il n'y a pas de maximum de v, mais bien de $\frac{v}{b}$. Nous le trouvons le plus facilement en conservant la forme:

$$\frac{v}{b} = 1 + B = 1 + \frac{(n-1)^2 x (1-x)}{(1 - x + nx)^2}.$$

Pour que v fût maximum, il faudrait

$$\frac{\frac{db}{dx}}{b} + \frac{\frac{dB}{dx}}{1+B} = 0$$

ou

$$\frac{n-1}{1+(n-1)x} + \frac{(n-1)^2 \frac{(1-x)^2 - n^2x^2}{[1+(n-1)x]^4}}{1 + \frac{(n-1)^2 x(1-x)}{[1+(n-1)x]^2}} = 0.$$

Après réduction nous trouverions $n = 0$. Mais le maximum de $\frac{v}{b}$, c. à d. $\frac{dB}{dx} = 0$, exige $nx = 1 - x$ ou $x = \frac{1}{n+1}$.

Si l'on remplace x et $1 - x$ par les valeurs $\sqrt{\varepsilon_1}$ et $n\sqrt{\varepsilon_2}$, on trouve comme condition $\varepsilon_1 = \varepsilon_2$, donc $\mu_1 = \mu_2$. La valeur de $\frac{v}{b}$ est alors égale

à $1 + \frac{(n-1)^2}{4n} = \frac{(n+1)^2}{4n}$. Aussi longtemps que n est suffisamment petit, $\frac{v}{b}$ ne dépasse pas de beaucoup l'unité et T est donc bien plus petit que T_k. Mais pour des valeurs très grandes de n, p. ex. 10 à peu près, on peut atteindre le volume critique et $T = T_k$. D'ailleurs, la grandeur $\frac{v}{b}$ peut croître indéfiniment avec n, T devenant par contre une fraction de plus en plus petite de T_k. Les valeurs de ε_1 et ε_2, donc celles de x, $\frac{v}{b}$ et T ne peuvent toutefois pas être choisies arbitrairement. Outre que les valeurs de ε_1 et ε_2 doivent être telles, que le point qu'elles représentent soit situé sur la parabole OPQ, il faut aussi que la condition $a^2_{12} = l^2 a_1 a_2$ soit satisfaite. Dans le cas où $l^2 = 1$ il est aisé de calculer les valeurs de ε_1 et ε_2. Il faut alors que le point $(\varepsilon_1, \varepsilon_2)$ soit situé en outre sur une seconde parabole, identique à OPQ, mais déplacée suivant les axes ε_1 et ε_2 d'une quantité egale à 1 dans le sens négatif. Comme les deux paraboles ont leurs axes parallèles, il n'y a qu'un seul point d'intersection. Les équations qui doivent être vérifiées sont:

$$(\varepsilon_1 - n^2\varepsilon_2)^2 = 4n(n-1)(\varepsilon_1 - n\varepsilon_2)$$
$$(\varepsilon_1 - n^2\varepsilon_2 + n^2 - 1)^2 = 4n(n-1)(\varepsilon_1 - n\varepsilon_2 + n - 1).$$

On trouve alors

$$\sqrt{\varepsilon_1} = \frac{n+3}{4(n+1)}(n-1)$$

et

$$n\sqrt{\varepsilon_2} = \frac{3n+1}{4(n+1)}(n-1)$$

ou $x = \frac{n+3}{4(n+1)}$ et $1 - x = \frac{3n+1}{4(n+1)}$. La valeur que T prend dans ce cas est plus basse que celle que nous avons trouvée ci-dessus en prenant $\varepsilon_1 = \varepsilon_2$. Si $l^2 < 1$ il est évident que ε_1 croît en même temps que ε_2 décroît, et inversement. On pourrait choisir une valeur de l^2 telle, que T passât par un maximum; nous y reviendrons plus loin. Mais dans tous les cas les valeurs de ε_1 et ε_2 peuvent donc être telles, que les deux surfaces $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ et $\frac{d^2\psi}{dv^2} = 0$ ne se touchent qu'à une seule température, sans qu'elles présentent d'intersection; et cette

température est très basse, à moins que n ne soit très grand. C'est ainsi que pour $n = 2$ nous déduisons de la formule $MRT = 2\frac{a}{b}\frac{\left(\frac{v-b}{b}\right)^2}{\left(\frac{v}{b}\right)^3}$ et de l'hypothèse $l^2 = 1$ une valeur $\frac{T}{T_k} = \frac{1}{14}$ environ, et pour d'autres valeurs de n cette valeur de $\frac{T}{T_k}$ n'est pas beaucoup plus élevée. Mais pour de grandes valeurs de n, ε_1 et ε_2 pourraient être tels que v se rapprochât de $3b$ et T de T_k; il en pourrait être ainsi pour $n = 10$. Nous rencontrons donc au sujet des phénomènes de non-miscibilité les possibilités suivantes, dépendantes de la valeur de n. Pour de petites valeurs de n il peut y avoir contact des deux surfaces en question à une température tellement basse, que l'observation du phénomène est rendue impossible par l'apparition de l'état solide. A mesure que n augmente, cette température s'élève et pour une certaine valeur de n elle peut être arrivée à $\frac{1}{3}$ ou $\frac{1}{2}$ T_k: alors l'observation n'est plus empêchée par l'apparition de l'état solide. Comme, dans le cas où il y a contact des deux surfaces à une certaine température, il se présente déjà à basse température deux points de plissement, qui disparaissent de nouveau à une température plus élevée que celle du contact, il y a deux températures entre lesquelles trois phases peuvent coexister. Il n'est pas possible d'indiquer exactement la valeur de n pour laquelle ce cas se présente, ne fût-ce que parce que nous n'avons pas pu fixer le rapport qui existe entre la température du contact et celle où le double point de plissement apparaît ou disparaît; de plus nous n'avons pas pu determiner jusqu'où le double point de plissement doit exister, pour que le point de plissement apparaisse ou disparaisse sur la ligne binodale. Mais pour une petite valeur de n la température la plus basse à laquelle le mélange se sépare ne saurait certainement pas être observée, du moins si l'on doit chercher la cause de la séparation dans la circonstance que nous venons d'examiner.

Dans le cas qui nous occupe, il n'existe donc en projection Tx qu'un seul point, pour lequel la valeur de x se trouve dans la moitié gauche. Mais si nous dessinons en outre la projection Tx des points de plissement, qui résultent de l'existence du point de contact de $\frac{d^2\psi}{dx^2} =$

et $\frac{d^2\psi}{dv^2} = 0$, nous obtenons de nouveau une courbe fermée. La projection du point de contact est probablement située fort excentriquement par rapport à cette courbe, surtout au point de vue de la valeur de x: il se peut même qu'elle tombe à l'extérieur, à droite. La branche de

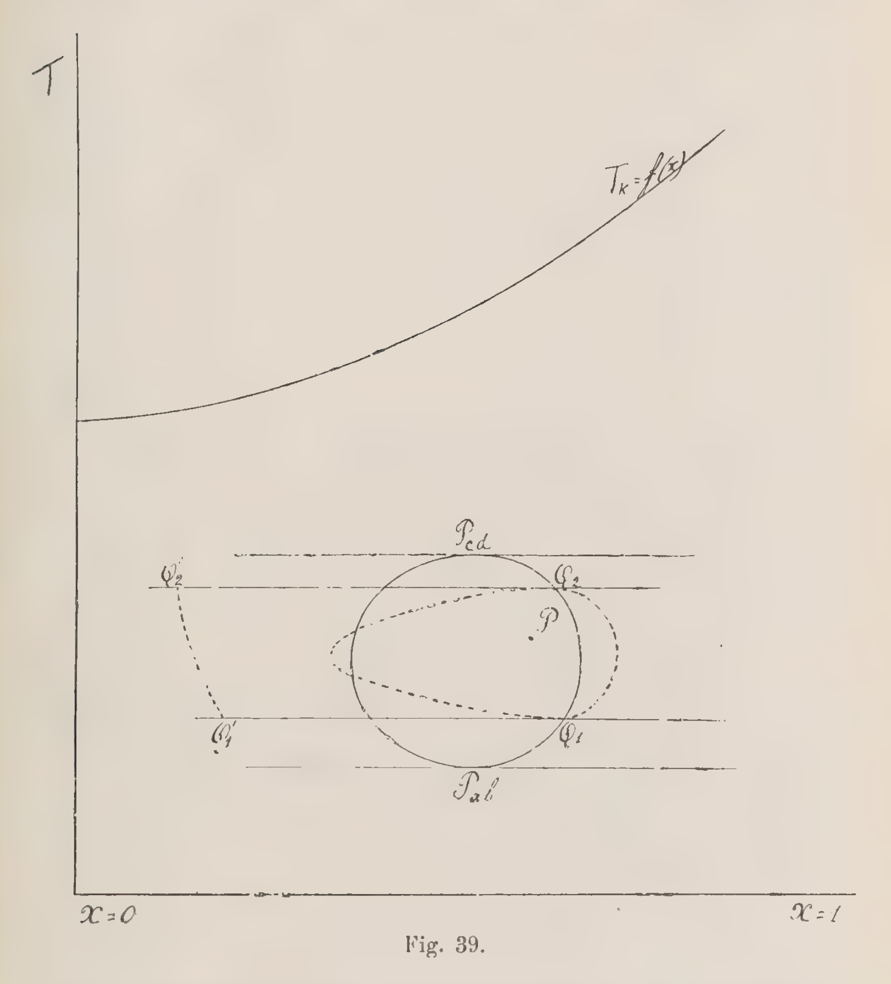


Fig. 39.

gauche de cette courbe est la projection des points de plissement irréalisables, et ces points seront toujours fortement refoulés vers les petites valeurs de x. Mais, si la projection est une courbe fermée, il faut qu'à haute température ils reviennent rapidement vers la branche de droite.

Il y a cependant un autre cas encore que l'on peut s'attendre à trouver. Dans le cas où la projection des points de plissement reste au-dessous de la courbe qui fait connaître l'allure de T_k, on peut prévoir une figure fermée; mais si la valeur de T était tellement élevée que la courbe $T_k = f(x)$ fût coupée, la branche de gauche de la projection rencontrerait le point de plissement ordinaire, venant du côté de la composante ayant la plus petite valeur de T_k. Il en résulterait que la projection des points de plissement forme une courbe, partant de $x = 0$ et $T = T_{k1}$, montant de là jusqu'à la température de double plissement la plus élevée, descendant ensuite jusqu'à la température de plissement la plus basse, pour remonter enfin jusqu'à T_{k2}. Ce dernier cas, je l'ai traité en détail dans une note antérieure [1]).

La figure 39 représente schématiquement la projection Tx dans le premier cas. Le point P indique le point de contact des deux surfaces $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ et $\frac{d^2\psi}{dv^2} = 0$. Le trait plein représente le lieu géométrique des points de plissement; le point P_{ab} est le point de plissement double inférieur et P_{cd} le point supérieur. Aux points Q_1 et Q_2 le point de plissement réalisable apparaît ou disparaît sur la ligne binodale; entre les deux températures de Q_1 et Q_2 il y a donc un équilibre de trois phases. La courbe pointillée, dont les points Q_1 et Q_2 sont les points le plus bas et le plus haut, fait connaître pour chaque valeur de T la composition des phases liquides coexistantes; la courbe Q'_1 Q'_2 donne la composition de la troisième phase coexistante (gazeuse). La courbe $T_k = f(x)$ est tracée plus haut dans la figure.

Il résulte toutefois de la remarque faite à la page 132, que le point P ne doit pas exister nécessairement, pour que le reste de la figure puisse exister, bien qu'entre des limites de température moins étendues. Nous pourrions même imaginer des conditions telles, que les points P_{ab} et P_{cd} coïncident; mais alors les points Q_1 et Q_2, Q'_1 et Q'_2 auraient déjà coïncidé avant.

La fig. 40 représente le second cas. P est encore la projection du point de contact des deux surfaces $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ et $\frac{d^2\psi}{dv^2} = 0$ sur le plan Tx. La courbe AQ_2 P_{cd} P_{ab} Q_1 B, tracée en trait plein, est le lieu des points de plissement. Les points P_{ab} et P_{cd} sont les points de plissement doubles.

[1]) Ces *Archives*, (2), 10, 284, 1905.

Entre la température de A, c. à d. T_{k1}, et celle de P_{cd} il y a donc trois points de plissement, à moins que P_{ab} soit plus haut que A; dans ce cas P_{ab} viendrait à la place de T_{k1}. La courbe $T_k = f(x)$ est encore une fois tracée. Cette courbe doit couper la ligne des points de plisse-

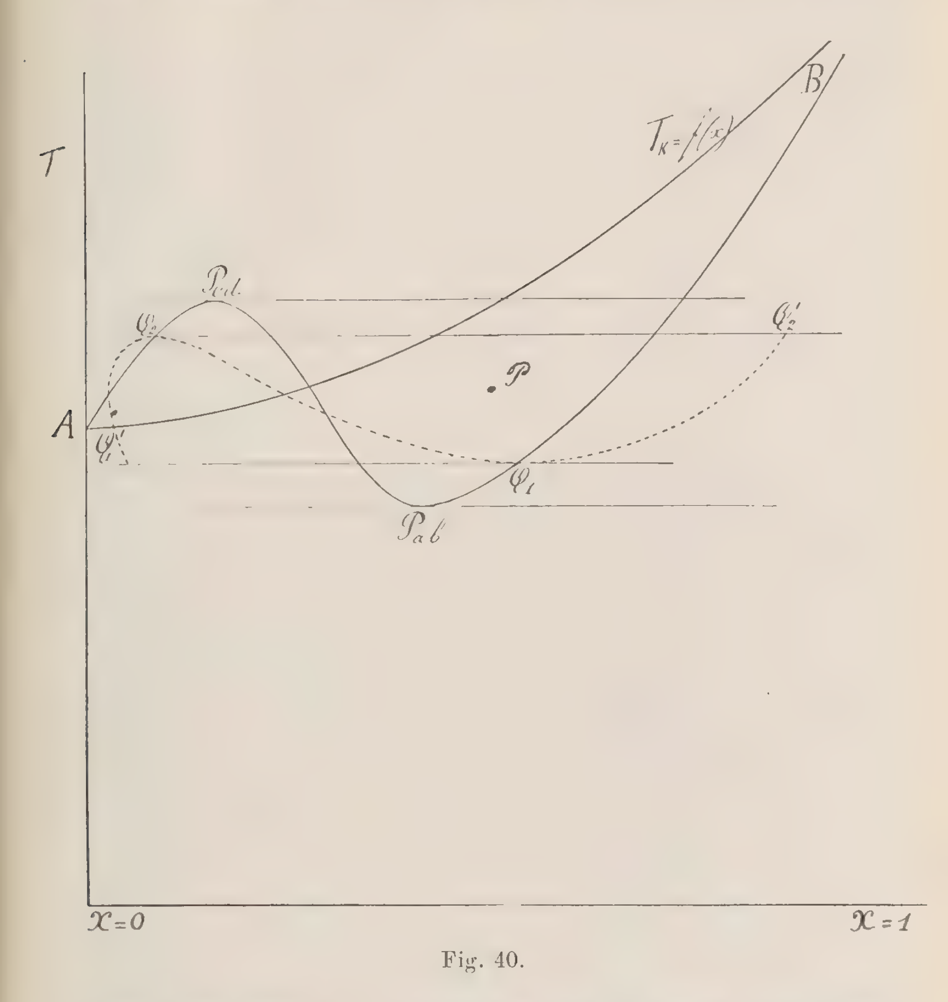


Fig. 40.

ment à une valeur $x < 1$, et cela deux fois. Le premier point d'intersection n'est pas indiqué par un signe spécial, mais le second est supposé dans le voisinage de B. Ce second point d'intersection se rapporte à une valeur de T telle que, si l'on trace une section px de la surface de saturation et qu'on y ajoute une ligne, donnant la pression sous laquelle

il y aurait coexistance, si le mélange se comportait comme une substance simple, l'extrémité de cette ligne correspondrait à la même valeur de x que le point de plissement.

A une valeur plus élevée de T on retrouve la règle, considérée comme normale, que pour un mélange donné $T_{pl} > T_k$. Comme il en est ainsi dans le voisinage de $x = 0$ et de $x = 1$, il faut que, si les deux courbes $T_k = f(x)$ et $T_{p'} = \varphi(x)$ s'entrecoupent, il y ait deux points d'intersection. Aux points Q_1 et Q_2 le point de plissement est situé sur la ligne binodale, et entre les températures Q_1 et Q_2 il y a équilibre entre trois phases. La composition des trois phases coexistantes est indiquée par la courbe pointillée $Q'_1\, Q_2\, Q_1\, Q'_2$. La partie $Q'_1\, Q_2$ de cette courbe pourrait être appelée la branche vapeur. Cette branche présente dans la figure une particularité, qui n'a pas encore attiré l'attention jusqu'ici, savoir qu'elle peut présenter un point où x est minimum. Cette particularité n'a pas été représentée dans la courbe de vapeur de la fig. 39, parce que là elle est peu probable. Comme il s'agit d'une particularité qui a échappé jusqu'ici et qui pourtant n'est pas dénuée d'intérêt, je me permets de donner ici quelques développements relatifs à la possibilité d'existence d'un pareil point, où la valeur de x est minima. D'autant plus qu'il sera question à ce propos de propriétés, dont la connaissance est nécessaire pour bien comprendre la signification des diverses particularités, qui se présentent dans l'équilibre de trois phases.

Nommons x_1 la composition du point représentant la phase vapeur, x_1 et x_2 celles des phases liquides; supposons que l'on ait $x_1 < x_2 < x_3$. Nous avons les équations:

$$v_{21}\, dp = (x_2 - x_1)\left(\frac{d^2\zeta}{dx_1{}^2}\right)_{pT} dx_1 + \eta_{21}\, dT$$

et

$$v_{31}\, dp = (x_3 - x_1)\left(\frac{d^2\zeta}{dx_1{}^2}\right)_{pT} dx_1 + \eta_{31}\, dT.$$

La pression du système des trois phases satisfait aux deux équations, et l'on obtient la valeur de $\frac{dp}{dT}$ pour ce système, — nous allons la représenter par $\frac{dp}{dT_{123}}$ —, en éliminant dx_1 de ces deux équations. A cet effet nous divisons la première par $x_2 - x_1$ et la seconde par $x_3 - x_1$, et

nous retranchons les deux quotients l'un de l'autre; nous obtenons ainsi :

$$\frac{dp}{dT_{123}} = \frac{\dfrac{\eta_2 - \eta_1}{x_2 - x_1} - \dfrac{\eta_3 - \eta_1}{x_3 - x_1}}{\dfrac{v_2 - v_1}{x_2 - x_1} - \dfrac{v_3 - v_1}{x_3 - x_1}}.$$

Substituant cette valeur de $\dfrac{dp}{dT_{123}}$ dans les deux équations, il vient:

$$v_{21} \frac{dp}{dT_{123}} = (x_2 - x_1)\left(\frac{d^2\zeta}{dx_1^{\,2}}\right)_{pT} \frac{dx_1}{dT} + \eta_{21}$$

et

$$v_{31} \frac{dp}{dT_{123}} = (x_3 - x_1)\left(\frac{d^2\zeta}{dx_1^{\,2}}\right)_{pT} \frac{dx_1}{dT} + \eta_{31}.$$

Divisant par v_{21} et v_{31} il vient encore :

$$\frac{dp}{dT_{123}} = \frac{\left(\dfrac{d^2\zeta}{dx_1^{\,2}}\right)_{pT} \dfrac{dx_1}{dT}}{\dfrac{v_{21}}{x_2 - x_1}} + \left(\frac{dp}{dT}\right)_{x21}$$

et

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{123} = \frac{\left(\dfrac{d^2\zeta}{dx_1^{\,2}}\right)_{pT} \dfrac{dx_1}{dT}}{\dfrac{v_{31}}{x_3 - x_1}} + \left(\frac{dp}{dT}\right)_{x31},$$

ou

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{123} = \left(\frac{dp}{dx_1}\right)_T \frac{dx_1}{dT} + \left(\frac{dp}{dT}\right)_{x31},$$

si $\left(\dfrac{dp}{dT}\right)_{x21}$ et $\left(\dfrac{dp}{dT}\right)_{x31}$ représentent le rapport des accroissements de p et T sur la nappe vapeur de la surface de saturation, pour une section à valeur constante $x = x_1$, se rapportant à la coexistence des phases 1 et 2 ou 1 et 3. La différence $\dfrac{dp}{dT_{123}} - \left(\dfrac{dp}{dT}\right)_{x21}$, multipliée par $\dfrac{v_{21}}{x_2 - x_1}$, donne donc le signe de dx_1. De même, si l'on remplace 2 par 3. Il est vrai que l'existence d'un système de trois phases modifie considérable-

ment la surface de saturation; mais ce changement est limité à des valeurs de T comprises entre celles où cet équilibre commence et finit, et même entre ces limites de température la surface de saturation ne se compose que d'une nappe supérieure et d'une nappe inférieure, si l'on fait abstraction des phases coexistantes métastables et instables. Chaque section faite par un plan $x = Cte$ est donc de nouveau, sauf les modifications entre les limites de température mentionnées, la figure bien connue, où la branche inférieure passe continûment dans la branche supérieure.

Figurons-nous maintenant que dans chaque section on représente encore p_{123} comme fonction de T. Ce n'est que pour autant que cette ligne se trouve au-dessus des branches supérieure et inférieure de la section de la surface de saturation modifiée, que le mélange de composition déterminée x peut se séparer en trois phases. Si cette ligne coupe soit la branche supérieure, soit la branche inférieure, et que par conséquent une partie de la courbe p_{123} sorte de la surface de saturation, cette partie sortante doit être considérée comme une branche parasite, du moins pour le mélange considéré. Les lignes pointillées des figg. 39 et 40 représentent donc les valeurs de T, pour lesquelles la ligne p_{123} coupe une section déterminée de la surface de saturation. Et la question de savoir, si dans la fig. 40 le point Q_1' est situé de telle façon que pour cette valeur de x il y a encore un autre point sur la courbe pointillée, se confond donc avec cette autre, s'il y a des sections où la ligne p_{123} coupe deux fois la courbe de saturation. D'après la formule qui détermine $\frac{dx_1}{dT}$, une valeur négative de cette grandeur correspond à une valeur positive de $\frac{dp}{dT}_{123} - \left(\frac{dp}{dT}\right)_x$, puisque $\frac{v_{21}}{x_2 - x_1}$ et $\frac{v_{31}}{x_3 - x_1}$ sont négatifs sur la branche vapeur; c. à d. que la ligne p_{123} pénètre dans la région hétérogène lorsque la température s'élève. Inversement une valeur positive de $\frac{dx}{dT}$ indique, que par accroissement de température la ligne p_{123} pénètre dans la région homogène et ne fonctionne donc plus que comme branche parasite. Or au point Q'_2 la valeur de $\frac{dp}{dT}_{123}$ est égale à la valeur de $\left(\frac{dp}{dT}\right)_x$, telle qu'elle est sur la section de la surface de saturation pour le x du point Q_1; on s'en assure en remplaçant dans

la formule générale x_3 par $x_2 + dx_2$, v_3 par $v_2 + dv_2$ et η_3 par $\eta_2 + d\eta_2$. On trouve notamment :

$$\frac{dp}{dT_{123}} = \frac{\eta_1 - \eta_2 - (x_1 - x_2)\dfrac{d\eta_2}{dx_2}}{v_1 - v_2 - (x_1 - x_2)\dfrac{dv_2}{dx_2}}.$$

Pour $\frac{d\eta_2}{dx_2}$ et $\frac{dv_2}{dx_2}$ nous pouvons écrire $\left(\frac{d\eta_2}{dx_2}\right)_{pT}$ et $\left(\frac{dv_2}{dx_2}\right)_{pT}$, parce que les phases 2 et 3 ont même p et T. Le point Q_1 représente une phase liquide et est donc un point de la nappe supérieure de la surface de saturation. Aux basses températures la valeur de $\left(\frac{dp}{dT}\right)_x$ n'est généralement pas grande en un tel point. Mais en général elle est pourtant plus grande que la valeur de $\left(\frac{dp}{dT}\right)_x$ sur la nappe vapeur, même pour des sections où x est petit. Du moins à des températures assez éloignées de T_k, ce qui fait que la température surtout détermine deux possibilités: ou bien la valeur de $\left(\frac{dp}{dT}\right)_x$ au point Q_1 est plus grande qu'au point Q'_1, ou bien elle est plus petite; ce qui fait qu'au point Q'_1 la valeur de x peut rétrograder ou progresser.

Sur toute la largeur de la courbe des trois phases à la droite de Q_2 la ligne p_{123} quitte la *nappe supérieure* de la surface de saturation par élévation de température. Il en est encore ainsi pour des points à gauche de Q_2; mais on atteint bientôt un point, où la courbe des trois phases passe sur la nappe inférieure. Ce point doit donc être situé sur le contour apparent par rapport au plan Tx; autrement dit, ce doit être un point de contact critique. Mais alors encore la courbe des trois phases se dirige vers des valeurs plus petites de x. Ce n'est que plus tard qu'il peut se présenter un point où x est minimum, et cela seulement sur la nappe inférieure. Et lorsque la température de Q est relativement basse, le retour vers le droite de la branche vapeur de la courbe des trois phases, par abaissement de température, doit certainement se produire. Aussi ai-je dessiné en ce sens la branche vapeur dans la fig. 39, bien que là aussi la régression de x puisse se présenter. Dans cette figure il se présente en outre cette particularité, que pour les phases liquides

x passe par un minimum et un maximum. La condition pour que x soit maximum ou minimum est $\left(\frac{dp}{dT}\right)_{x_{21}} = \left(\frac{dp}{dT}\right)_{x_{31}} = \frac{dp}{dT_{123}}$, l'indice 1 indiquant la phase pour laquelle se produit la rétrogradation de x.

Mais revenons après l'examen de ces particularités à la projection Tx de la courbe fermée.

Nous avons déjà remarqué qu'il n'y a pas de point P lorsque les deux surfaces $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ et $\frac{d^2\psi}{dv^2} = 0$ ne s'entrecoupent pas. Inversement le point P se développe en une petite courbe fermée lorsque les surfaces s'entrecoupent, au lieu de se toucher. Nous obtenons l'équation de cette courbe, en tirant la valeur de $\frac{v}{b}$ de l'équation

$$\frac{v}{b}(1 - A) - 2\frac{v}{b} + (1 + B) = 0,$$

et la substituant dans $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ ou $\frac{d^2\psi}{dv^2} = 0$. Le plus simple est de substituer dans $\frac{d^2\psi}{dv^2} = 0$, ou $MRT = 2\frac{a}{b}\frac{\left(\frac{v-b}{b}\right)^2}{\left(\frac{v}{b}\right)^3}$; cela revient à substituer la valeur de $\frac{b}{v}$ dans $MRT = 2\frac{a}{b}\left(\frac{b}{v}\right)\left(1 - \frac{b}{v}\right)^2$. Or mettons $\frac{b}{v}$ sous la forme:

$$\frac{b}{v} = \frac{1 \mp \sqrt{A - B + AB}}{1 + B} = \frac{1 \mp \sqrt{X}}{1 + B},$$

de sorte que

$$1 - \frac{b}{v} = \frac{B \pm \sqrt{A - B + AB}}{1 + B} = \frac{B \pm \sqrt{X}}{1 + B};$$

il vient alors

$$MRT = 2\frac{a}{b}\frac{(B^2 - 2BX + X) \pm (2B - B^2 + X)\sqrt{X}}{(1 + B)^3}. \qquad (1)$$

Aussi longtemps que $X = A - B + AB = AB\left\{\frac{1}{B} - \frac{1}{A} + 1\right\}$ est positif, T est réel et pour chaque valeur de x il y a deux valeurs de T.

Aux mêmes valeurs de x, pour lesquelles de deux valeurs de $\frac{v}{b}$ coïncident en projection xv, il y a coïncidence des deux valeurs de T en projection Tx. Comme on a alors $X = 0$, la valeur de T pour ces valeurs limites de x prend une forme simple, donnée par $MRT = 2\frac{a}{b}\frac{B^2}{(1+B)^3}$; cette valeur se retrouve évidemment dans le cas de coïncidence de ces valeurs limites de x, comme nous l'avons vu plus haut. Cette expression de MRT peut être simplifiée davantage, en vue du calcul, en mettant $\frac{v}{b}$ sous la forme

$$b\frac{\frac{1}{b^2}}{\frac{1}{a}} = b\frac{\frac{x(1-x)}{b^2}}{\frac{x(1-x)}{a}} = \frac{cb}{\left(\frac{db}{dx}\right)^2}\frac{B}{A};$$

nous obtenons ainsi:

$$MRT = \frac{2c}{b_1(n-1)^2}[1+(n-1)x]\frac{1}{\left\{\frac{1}{(n-1)^2}\frac{1}{x}+\frac{n^2}{(n-1)^2}\frac{1}{1-x}\right\}^2}.$$

Si nous cherchons la valeur maxima de T, nous trouvons pour déterminer x l'équation suivante du 3ᵉ degré:

$$(1-x)^3 + x(1-x)^2\frac{3n-1}{2} - n^2x^2\frac{3-n}{2} - n^3x^3 = 0;$$

posant $\frac{nx}{1-x} = k$, cette équation devient:

$$1 + k\frac{3n-1}{2n} - k^2\frac{3-n}{2} - k^3 = 0.$$

Pour $n = 1$ on aurait $k = 1$; pour $n = 2$, $k = 1,22$; mais, pour de très grandes valeurs de n, $\frac{k}{n}$ se rapproche de $\frac{1}{2}$. Cela signifie que pour $n = 1$ la valeur maxima de MRT correspond à $x = \frac{1}{2}$ et pour $n = \infty$ à $x = \frac{1}{3}$. Cette valeur de x nous permet de calculer la plus haute valeur

de MRT pour les points où $X = 0$. Cette conclusion n'est pas différente de celle que nous avons trouvée plus haut, que ce n'est que pour des valeurs de n notablement plus grandes que 3 que la température peut s'élever jusqu'à T_k, ou même seulement jusqu'à T_{k_1}.

La valeur fournie en général par l'équation (1), pour la température des points de la courbe fermée, est trop compliquée pour pouvoir être complètement discutée. On peut néanmoins prévoir quelle doit être en général la forme de la projection Tx. Pour une courbe de petite dimension, le point P des figg. 39 et 40 peut être remplacé par un petit cercle, qui s'étend à mesure que la courbe fermée elle-même augmente de dimensions. Il va de soi que les autres courbes subissent la même influence. C'est ainsi que dans la fig. 39 le point P_{ab} descendra et que P_{cd} se relèvera. La première partie de MRT dans l'équation (1), savoir $2\frac{a}{b}\frac{B^2+X(1-2B)}{(1+B)^3}$, donne pour chaque valeur de x, donc de a, b, B et X, la valeur de la moyenne arithmétique, c. à d. la demi-somme des températures la plus haute et la plus basse, et la 2ᵉ partie, savoir $2\frac{a}{b}\frac{(2B-B^2+X)\sqrt{X}}{(1+B)^3}$, donne la valeur dont les températures vraies dépassent cette valeur moyenne. Cette seconde partie est imaginaire en dehors des limites de x. Entre ces limites, X est notamment positif et négatif en dehors; mais la première partie est réelle dans toute l'étendue des x. L'allure de cette première partie peut être indiquée dans ses traits essentiels. Partant de $T=0$ et $x=0$, elle aboutit à $T=0$ pour $x=1$. Mais pour des valeurs très petites de x ou $1-x$, sauf à l'intérieur des limites de x, cette première partie est négative.

A l'intérieur des limites de x, où $X = 0$, cette première partie a la valeur positive examinée ci-dessus, $MRT = 2\frac{a}{b}\frac{B^2}{(1+B)^3}$. Mais un peu en dehors des limites de x on doit trouver une valeur 0; nous pouvons tirer cette conclusion en remarquant que, si x ou $1-x$ est très petit, B^2 et XB peuvent être négligés par rapport à B, tandis que X est négatif en dehors des limites La courbe qui représente cette première partie commence par une ordonnée nulle, descend sous l'axe, mais recoupe l'axe avant d'atteindre la plus petite valeur de x pour laquelle $X = 0$; elle monte alors jusqu'à une ordonnée maxima, pour redescendre ensuite sous l'axe et finir enfin par une ordonnée nulle.

Si donc nous dessinons comme dans la fig. 39 la courbe T_k, cette

courbe est évidemment la limite au-dessus de laquelle T ne peut monter pour aucun point de la courbe fermée. Comme la courbe fermée est l'intersection de deux surfaces, qui ont chacune leur *contour apparent* sur le plan Tx, la projection de ces intersections ne peut pas dépasser ces contours. La projection Tx ne peut donc avoir que 1 ou 2 points communs avec la courbe T_k, en quels points elle doit toucher cette courbe. En ces points de contact $\frac{v}{b} = 3$. S'il y a deux points de contact, on a entre ces points $\frac{v}{b} > 3$. La remarque, que $\frac{v}{b} = 3$ aux points de contact, nous permet de démontrer que cette circonstance ne peut pas se présenter pour de faibles valeurs de n. D'abord elle ne saurait se présenter pour $n < 2$, parce qu' alors v, ainsi que nous l'avons vu plus haut, doit être plus petit que $b_2 = 2b_1$. Si dans l'équation

$$\left(\frac{v}{b}\right)^2 (1 - A) - 2\frac{v}{b} + (1 + B) = 0$$

on introduit la condition $\frac{v}{b} = 3$, on obtient

$$4 = 9A - B.$$

Or

$$B = \frac{1}{\frac{1}{(n-1)^2}\frac{1}{x} + \frac{n^2}{(n-1)^2}\frac{1}{1-x} - 1}$$

et

$$A = \frac{1}{\frac{1+\varepsilon_1}{(n-1)^2}\frac{1}{x} + \frac{n^2(1+\varepsilon_2)}{(n-1)^2}\frac{1}{1-x} - 1}.$$

Prenons deux cas extrêmes: 1° le cas où ε_1 et $\varepsilon_2 = 0$ et 2° le cas où $\frac{\varepsilon_1}{(n-1)^2}\frac{1}{x} + \frac{n^2\varepsilon_2}{(n-1)^2}\frac{1}{1-x} = 1$.

Dans le premier cas $B = A$, donc $B = \frac{1}{2}$, ou bien l'équation $\frac{1}{(n-1)^2}\frac{1}{x} + \frac{n^2}{(n-1)^2}\frac{1}{1-x} = 3$ doit donner pour x des valeurs réelles; ces valeurs doivent d'ailleurs être comprises entre les valeurs limites de x, dans ce cas $x = 0$ et $x = 1$.

Pour que les racines soient réelles, il faut:

$$1 > \frac{\sqrt{\frac{1}{3}}}{n-1} + \frac{n\sqrt{\frac{1}{3}}}{n-1}$$

ou

$$\frac{n+1}{n-1} < \sqrt{3}$$

ou

$$n > \frac{\sqrt{3}+1}{\sqrt{3}-1};$$

si l'on change le signe $>$ en $=$, il n'y a qu'une racine correspondant à $u = \frac{\sqrt{\frac{1}{3}}}{n-1}$ et $1-x = \frac{n}{n-1}\sqrt{\frac{1}{3}}$. Donc pour n voisin de 3,75 on aura, si $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = 0$, $\frac{v}{b} = 3$ à une valeur de $x = \frac{1}{4,75}$. La projection Tx de la courbe fermée touche alors la courbe T_k. Mais la branche inférieure de la ligne Tx est descendue jusqu'à $T = 0$. Nous pouvons bien nous attendre alors à la fig. 40, mais avec cette modification, que P_{ub} vient au niveau 0 et que le système de trois phases existe déjà à toutes les basses températures.

Dans le second cas, où la supposition $\frac{\varepsilon_1}{(n-1)^2}\frac{1}{x} + \frac{n^2\varepsilon_2}{(n-1)^2}\frac{1}{1-x} = 1$ inclut l'hypothèse, que le point où $\frac{v}{b} = 3$ correspond à une valeur de x, qui est précisément une des limites de x, on a $\frac{B}{1+B} = A$ et l'équation $1 = 9A - B$ donne pour B la valeur 2. Il faut qu'alors $\frac{1}{(n-1)^2}\frac{1}{x} + \frac{n^2}{(n-1)^2}\frac{1}{1-x} = \frac{3}{2}$ fournisse des valeurs réelles pour x; c. à d. qu'il faut $\sqrt{\frac{3}{2}} > \frac{n+1}{n-1}$ ou $n > 10$.

Mais, si nous attribuons des valeurs à ε_1 et ε_2, la condition du second cas ne sera généralement pas satisfaite, et l'expression $\frac{\varepsilon_1}{(n-1)^2}\frac{1}{x} + \frac{n^2\varepsilon_2}{(n-1)^2}\frac{1}{1-x}$ n'aura pas augmenté jusqu'à 1; nous devrons poser $\frac{\varepsilon_1}{(n-1)^2}\frac{1}{x} + \frac{n^2\varepsilon_2}{(n-1)^2}\frac{1}{1-x} < 1$ ou $= 1 - \alpha$, où α a une valeur com-

prise entre 1 (1er cas) et 0 (2^{d} cas). Il s'ensuivra que la condition $\frac{c}{b} = 3$ exigera une valeur de n plus grande que 3,75, mais pas plus élevée que 10.

Mais je ne poursuivrai pas plus loin les calculs que cela nécessiterait. En somme il résulte clairement de ce qui précède: 1° Que le cas, où il y a équilibre de trois phases entre deux températures peu différentes, peut se présenter pour toute valeur de n, mais que, si n est petit, ces deux températures sont trop basses pour être observées. Il n'est pas possible d'indiquer la valeur exacte de n, pour laquelle ces deux températures peuvent être observées, si elles existent, aussi longtemps qu'on ne connaît pas le rapport de la température, à la quelle les deux surfaces $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ et $\frac{d^2\psi}{dv^2} = 0$ se touchent, à celle où le point de plissement double apparaît ou disparaît. 2°. Que la valeur de n nécessaire pour fournir la fig. 40 doit être au moins 4. 3°. Qu' à mesure que ε_1 et ε_2 s'abaissent davantage au dessous de la parabole OPQ, les deux températures, entre lesquelles l'équilibre de trois phases peut exister, sont de plus en plus distantes, et ce n'est que lorsque ε_1 et ε_2 (que nous supposons toujours positifs) sont devenus nuls, que la température inférieure s'est abaissée jusqu' au zéro absolu.

Si nous nous rappelons maintenant que le point $(\varepsilon_1, \varepsilon_2)$ est placé sur la courbe $a^2_{12} = l^2 a_1 a_2$, qui représente en coordonnées ε_1 et ε_2 une ellipse, une parabole ou une hyperbole suivant que $l^2 < 1, = 1$ ou > 1; et que de cette courbe seuls ces points-là fournissent une courbe fermée, dont il a été question, qui sont situés dans le triangle OPQ (au-dessous de la parabole), nous voyons que les phénomènes examinés ne dépendent pas seulement de n, mais qu'en outre il doit exister pour a_1, a_2 et a_{12} des relations particulières, exprimées, pour ε_1 et ε_2 positifs, par les équations $\frac{a_1}{c} = \frac{1+\varepsilon_1}{(n-1)^2}$, $\frac{a_2}{c} = \frac{n^2(1+\varepsilon_2)}{(n-1)^2}$ et $n - 1 > \sqrt{\varepsilon_1} + n\sqrt{\varepsilon_2}$. De beaucoup la plus grande partie de la courbe $a^2_{12} = l^2 a_1 a_2$ est extérieure à cette région, et les phénomènes dont il a été question doivent donc être considérés comme relativement rares. Si nous nous abaissons dans l'espace OPQ, au point que ε_1, ou ε_2, ou même les deux s'annullent ou deviennent négatifs (nous n'avons pas encore examiné ce qui arrive lorsque ε_1 et ε_2 sont négatifs), on peut déjà s'attendre à un équilibre de trois phases à $T = 0$. Si nous remontons le long de la courbe

$a^2_{12} = l^2 a_1 a_2$ et que nous arrivions au-dessus de la parabole, nous entrons dans une région de miscibilité parfaite (au sujet des valeurs de ε_1 et ε_2 nécessaires pour une miscibilité parfaite, voir p. 436). Comme l'ascension le long de la courbe $a^2_{12} = l^2 a_1 a_2$ entraîne une diminution de $\frac{p_{k_2}}{p_{k_1}}$, il s'ensuit aussi que, si dans des cas analogues le rapport $\frac{p_{k_2}}{p_{k_1}}$ diminue, nous passons de la miscibilité imparfaite à la miscibilité parfaite.

Les observations confirment pleinement ces conclusions, dans la déduction desquelles on a supposé que l'on a affaire exclusivement à des cas normaux, c. à d. des cas dans lesquels il n'y a pas d'action chimique entre deux composantes, ou dans lesquels chacune des composantes se comporte normalement. Je ne connais qu'une seule exception, c'est que le cas de la fig. 10 se rencontre aussi dans les observations de KUENEN relatives aux mélanges d'éthane et d'alcool éthylique etc. Dans ce cas nous devons attribuer à n une valeur inférieure à 2 ou à peine supérieure. Je ne vois pas pour le moment comment l'anomalie de l'alcool fait sentir ici son influence, comme si n était plus grand. Mais dans les cas de mélanges d'anhydride carbonique et de liquides organiques, examinés par BÜCHNER [1]), pour lesquels la fig. 10 donne encore l'allure schématique, n a certainement la valeur trouvée par le calcul.

Quelques remarques encore pour finir.

1°. J'ai déjà donné dans la fig. 30 l'allure de la ligne de plissement dans le cas de la fig. 39, ainsi que celle de la pression du système de trois phases comme fonction de T.

2°. Les nappes supérieure et inférieure de la surface de saturation ne subissent de modification, dans le cas de la fig. 39, qu'entre les deux températures entre lesquelles il y a équilibre de trois phases. Voici en quoi consiste la modification de la nappe supérieure. Entre les limites de x de la courbe fermée pointillée de la fig. 39, la nappe supérieure est relevée. Aux valeurs limites de x mêmes, ce relèvement est encore nul. Mais pour des valeurs de x, qui s'écartent de ces valeurs limites, le relèvement prend certaines valeurs, mais d'abord seulement entre des températures peu différentes. Cela est d'ailleurs tout indiqué dans la fig. 39. Il résulte de tout ceci que, si l'on produit une certaine augmentation de pression, p. ex. si l'on observe au-dessus de la pression

[1]) Dissertation, Amsterdam, 1905.

maxima de la nappe liquide modifiée, la non-miscibilité de l'état liquide a complètement disparu. Si la pression s'abaisse, la non-miscibilité peut revenir, mais à une pression qui n'est pas beaucoup plus petite que la pression maxima, elle n'existe encore que dans un tout petit intervalle de température. En d'autres termes, la courbe pointillée de la fig. 39 s'est considérablement rétrécie. Il pourra certainement se présenter là deux cas: ou bien il y a réellement un minimum de pression, ou bien la pression au point Q est la plus élevée. Mais alors il peut y avoir encore, à des températures plus élevées, séparation en vapeur et liquide.

3°. Si dans la fig. 40 se présente la circonstance d'un minimum de x sur la branche vapeur, il y a certains mélanges présentant la condensation rétrograde si l'on suit la pression des trois phases.

Pour les mélanges qui présentent la non-miscibilité décrite ci-dessus entre deux températures, on peut avoir aussi bien $a^2_{12} > a_1 a_2$ que $a^2_{12} < a_1 a_2$. Toutefois, si $a^2_{12} > a_1 a_2$, la non-miscibilité est moins probable. Dans ce cas les points $(\varepsilon_1, \varepsilon_2)$ sont situés sur une hyperbole, qui coupe l'espace OPQ au-dessous de la parabole, près du point Q; et à mesure que l'intersection se produit plus près de Q, la distance entre la parabole et l'axe ε_2 est plus petite. Et dès que la valeur de $\frac{a^2_{12}}{a_1 a_2}$ est devenue si grande, que l'intersection de l'hyperbole avec l'axe ε_2 se produit au-delà de Q, il n'y plus de séparation du liquide. Cela arrive donc lorsque

$$\frac{a^2_{12}}{a_1 a_2} > \frac{1}{4} \frac{(n^2+1)^2}{n^2+(n-1)^2}.$$

ÉTUDE SPECTROHÉLIOGRAPHIQUE DES PHÉNOMÈNES DE RÉFRACTION ANOMALE

PAR

W. H. JULIUS.

D'après l'interprétation courante des résultats fournis par le spectrohéliographe, les flocculi *sombres* indiquent des régions du soleil où le gaz particulier, dont on considère une raie, existe dans des conditions de densité et de température telles, qu'il absorbe fortement la lumière provenant de couches plus profondes; par contre les flocculi *clairs* indiquent les régions où, par l'effet d'une température très élevée, ou bien encore par des causes d'ordre chimique ou électrique, le rayonnement du gaz l'emporte sur son absorption.

Dans une note présentée à l'Académie Royale Amsterdam, en septembre 1904 [1], je proposai une explication toute différente des mêmes phénomènes. J'y essayai pour la première fois de rendre compte de la distribution particulière de la lumière dans les photogrammes obtenus au moyen du spectrohéliographe, par la simple considération de la réfraction anomale, que les radiations voisines des raies d'absorption doivent subir en passant à travers un milieu absorbant, dont la densité n'est pas rigoureusement uniforme.

S'il est possible d'expliquer de cette façon les faits observés, nous n'avons plus besoin de recourir à l'hypothèse de l'existence de notables différences dans les conditions d'absorption et d'émission d'un certain gaz ou d'une vapeur en des régions contigues du soleil. De plus, nous *pourrions* admettre que les éléments constitutifs du soleil sont complètement mélangés, les proportions du mélange ne variant qu'avec la distance au centre du soleil.

Notre interprétation ne présuppose donc pas l'existence de masses

[1]) Ces *Archives*, (2), 10, 97, 1905.

d'hydrogène ou de vapeurs de calcium ou de fer, isolées comme des nuages; cela me semble une simplification et par conséquent un avantage; mais même si d'autres considérations nous forçaient à croire à l'existence réelle de pareilles accumulations séparées, lumineuses ou obscures, de substances déterminées, il serait néanmoins nécessaire d'examiner l'effet de la dispersion anomale dans ces amas sur les apparences offertes par le spectrohéliographe.

Lors de ma visite au Solar Observatory de Mount Wilson en août 1907, j'eus l'occasion de me servir du spectrohéliographe de 5 pieds, pour faire quelques expériences relatives à la réfraction anomale.

On pouvait s'attendre à ce que de la lumière, qui provenait d'une source de lumière donnant un spectre continu et traversait un espace où de la vapeur de sodium était inégalement distribuée, présenterait dans la distribution de son intensité des particularités, qui seraient révélées au spectrohéliographe bien plus par les propriétés *réfringentes* de la vapeur que par ses pouvoirs absorbant et émissif. Cette prévision pouvait être soumise au contrôle.

Comme le Solar Observatory avait déjà été doté par son directeur M. Hale d'une installation pour l'étude des phénomènes de dispersion anomale dans la vapeur de sodium, tout à fait semblable à celle que j'ai décrite dans ma note sur la distribution de la lumière dans les bandes de dispersion [1]), les expériences furent rapidement exécutées, grâce aux facilités qu' offrait le laboratoire du mont Wilson.

L'appareil se compose d'un large tube en nickel, long de 60 cm., dont la portion moyenne est placée dans un four électrique; les portions émergentes sont refroidies par un courant d'eau circulant dans un manchon. Le tube contient quelques grammes de sodium et est continuellement relié à une pompe Geryk, pour enlever l'air et les gaz qui s'échappent du sodium pendant les premiers moments du processus d'échauffement. Un dispositif particulier permet de produire dans la vapeur de sodium des variations de densité, dont le sens et la grandeur peuvent être variés et déterminés.

La lumière solaire, venant du miroir M du télescope Snow (fig. 1), de 60 pieds de distance focale, passe à travers le tube T pour tomber sur la fente S du spectrohéliographe. La distance de T à S est d'environ 560 cm. Une lentille L_1 forme une image du soleil à peu près au milieu

---

[1]) Ces *Archives*, (2), 12, 459, 1907.

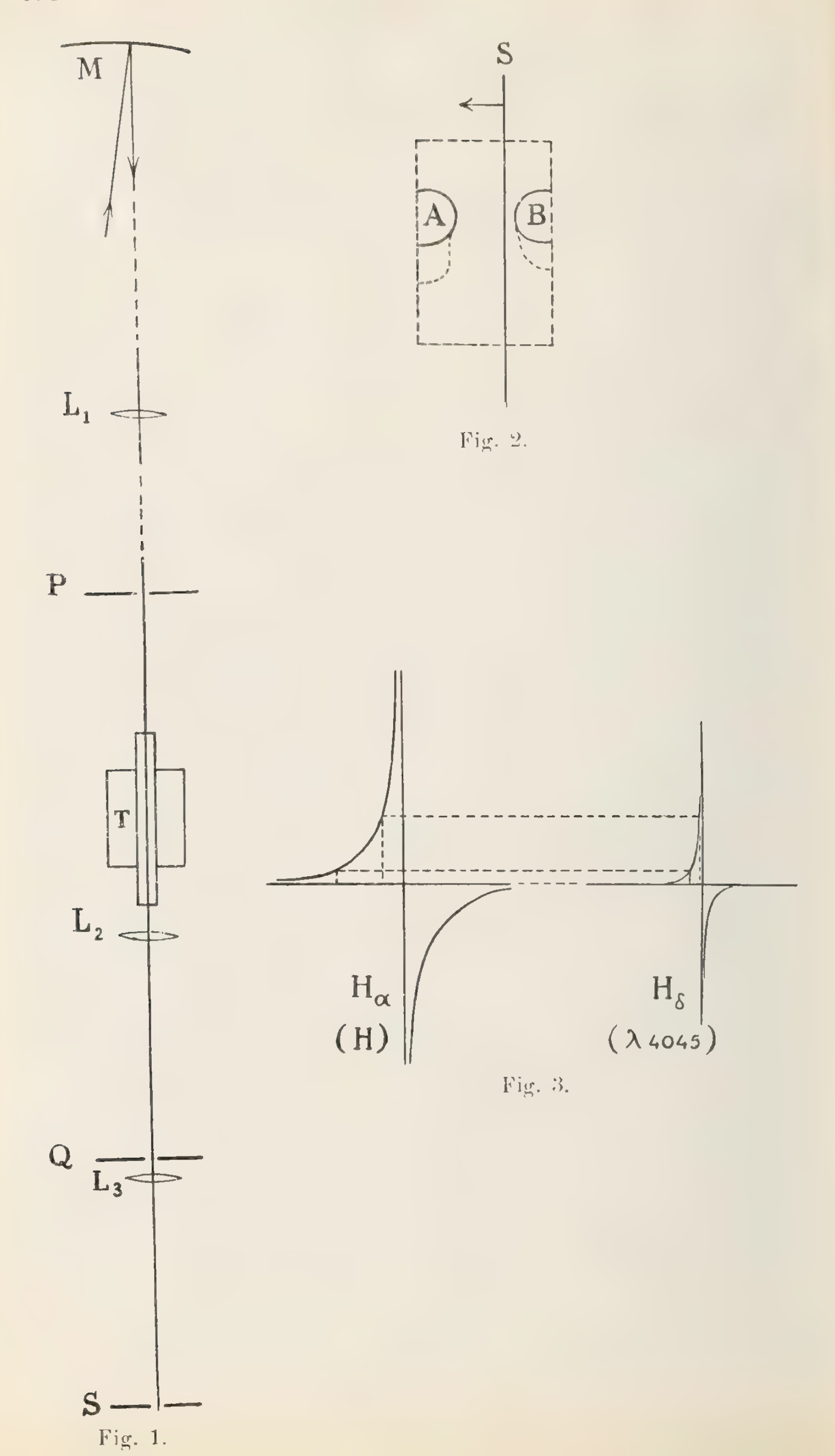


Fig. 1.

Fig. 2.

Fig. 3.

du tube *T*. *P* est un diaphragme à fente réglable, dont la lentille L_2 projette une image dans le plan du diaphragme *Q*. Immédiatement en arrière de ce dernier se trouve une lentille L_3, qui forme avec L_2 une image de la section du tube dans le plan de la fente du spectrohéliographe. Dans cette image (fig. 2) les fenêtres rectangulaires des couvercles du tube [1]) se dessinent évidemment avec des bords un peu flous, puisque la section moyenne seule se dessinerait nettement. *A* et *B* sont les projections des minces tubes en nickel, servant à produire les chutes de densité nécessaires. Leur température peut être réglée convenablement en lançant un courant électrique dans l'un et faisant passer un courant d'air dans l'autre. Le refroidissement de l'un des tubes par le courant d'air occasionne une condensation de la vapeur de sodium, de sorte qu'au bout de quelque temps des gouttes de métal fondu sont suspendues au tube et finissent par tomber.

Dès qu'une photographie est faite, la première fente *S* du spectrohéliographe se déplace à travers l'image dans le sens de la flèche, et en même temps la seconde fente, ou fente de la chambre photographique, se meut devant la plaque photographique.

Supposons que les ouvertures *P* et *Q* (fig. 1) soient disposées de telle façon, que l'image de la fente en *P* coïncide exactement avec la fente en *Q*. Alors toute la lumière qui passe par *P* et traverse la vapeur en ligne droite est transmise par *Q*; elle contribue à éclairer l'image de la section du tube. Mais les radiations qui sont déviées dans la vapeur de sodium, au point d'être interceptées par l'écran *Q*, font défaut dans le spectre de la lumière transmise.

Lorsque le four est chauffé graduellement jusqu'à 380° ou 390°, la densité de la vapeur est assez uniforme dans la portion moyenne du large tube et diminue vers les extrémités; or, si la direction du gradient de la densité coïncide sensiblement avec celle du rayon de lumière solaire, même les ondes sujettes à la dispersion anomale dévient à peine du droit chemin. Aussi les raies *D* ont-elles alors dans le spectrohéliographe à peu près leur apparence ordinaire. Si maintenant nous soufflons de l'air à travers le tube *B*, des gradients de densité se produisent tout autour de ce tube, perpendiculairement à son axe. Alors les raies *D* n'ont plus du tout la même apparence en tous les points du champ. Dans le spectre de ces parties là du champ où il y a des gradients sen-

[1]) Ces *Archives*, (2), 12, 459, 1907, figg. 1 et 2.

sibles, les raies D semblent ailées; cela provient de ce qu'elles sont enveloppées de *bandes de dispersion*. Comme la largeur de ces bandes dépend de la grandeur du gradient, il faut que cette largeur varie le long de la raie et atteigne son maximum à l'endroit du spectre correspondant au plan passant par les axes des tubes A et B. A mesure que la distance entre S et B (fig. 2) augmente, la largeur des bandes doit diminuer.

Considérons les images monochromatiques de la section du tube, produites par le spectrohéliographe lorsque la fente de la chambre est placée à différentes distances des raies D.

Lorsque la seconde fente est à λ 5850, en dehors de la région de la bande de dispersion de D_2, l'éclairement du champ est uniforme (Pl. IX, α); on ne voit rien des variations de densité qui existent autour du tube refroidi B, parce que de la lumière de cette longueur d'onde se propage en ligne droite à travers la vapeur.

Avançant jusqu'à λ 5870, nous sommes encore à une distance de D_2 telle, que l'expression $\frac{1-n}{\Delta} = R$ (n représentant l'indice de réfraction, Δ la densité de la vapeur) a une médiocre valeur. Il faut des gradients très prononcés pour dévier les rayons au point qu'ils n'atteignent pas la fente Q, et de pareils gradients ne se trouvent que tout près de la surface du tube B. Aussi obtenons-nous l'image β, dans laquelle B paraît entouré d'une étroite bande sombre.

La troisième photographie, γ, correspond à λ 5877. Pour ces ondes là l'expression $\frac{1-n}{\Delta}$ est plus grande que pour λ 5870, de sorte que des valeurs plus faibles du gradient sont suffisantes pour donner aux rayons une courbure sensible. Il en résulte une plus large bande obscure autour de B [1]).

Les photographies δ et ε furent faites lorsque la seconde fente était placée respectivement sur λ 5881 et λ 5885. Ici c'est le tube A qui fut refroidi au lieu de B. Nous voyons la sombre auréole s'accroître à mesure que la longueur d'onde employée se rapproche de $\lambda_{D_2} = 5890$. Approchant davantage de cette longueur d'onde, tout le champ finirait par s'obscurcir.

[1]) Dans cette image le coin inférieur de droite a été coupé par un tube de caoutchouc, qui croisait accidentellement la route du rayon lumineux.

On obtient des résultats semblables en se rapprochant de D_1 à partir des *grandes* longueurs d'onde, donc en employant des ondes pour lesquelles la valeur de $\frac{n-1}{\Delta}$ va en augmentant.

Il suffit d'un petit changement dans la disposition de l'expérience pour obtenir des effets opposés, c'est à dire pour faire en sorte que seuls des rayons ayant subi la réfraction anomale entrent dans le spectrohéliographe, tandis que la lumière normalement réfractée est empêchée d'arriver à la fente. Il faut notamment rendre la fente en P très large et placer en son milieu une tige verticale (une allumette p. ex.), dont l'image tombe exactement sur la fente en Q. Dans ces circonstances, de la lumière issue des deux parties de l'ouverture P ne peut être transmise par Q que si elle a été déviée par la vapeur. C'est ainsi que les photographies ζ, η et ϑ ont été obtenues; la seconde fente correspondait successivement à λ 5884, λ 5886 et λ 5889. S'il n'y avait pas eu de gradients de densité, tout le champ aurait été obscur; l'existence de régions *claires* prouve qu'il y avait des gradients de densité. Pour les photographies ζ et η c'est le tube B qui fut refroidi, pour ϑ le tube A.

Voici la conclusion générale que l'on peut tirer de ces expériences.

Lorsqu'on examine au moyen du spectrohéliographe la lumière qui passe par une vapeur absorbante et qu'on place la fente de la chambre noire de l'appareil *au bord* d'une bande de dispersion, des irrégularités marquées dans l'éclairement du champ n'apparaissent qu' aux endroits de l'image qui correspondent à des régions où le gradient de densité dans la vapeur est *grand*. A mesure que le fente se *rapproche du milieu* de la bande de dispersion, on peut constater dans l'image des régions où les gradients sont *plus petits* etc. Grâce à la réfraction anomale le spectrohéliographe dévoile donc clairement des particularités dans la distribution de la vapeur, même dans des cas où le pouvoir absorbant ou émissif du milieu n'auraient pas pu révéler une structure.

Nous pouvons maintenant considérer d'un peu plus près la portée de ces constatations au point de vue des phénomènes astrophysiques.

Supposons que nous ayons une grande masse de vapeur absorbante, d'une densité moyenne telle que, si elle était uniformément distribuée, ses raies d'absorption se montreraient étroites, et à une température et dans des conditions de luminescence telles, que les raies d'emission sont très faibles. Dès que la densité de la masse n'est plus uniforme, certaines

parties, traversées par la lumière provenant d'une autre source, peuvent faire apparaître des bandes de dispersion sombres ou claires, dont la largeur et l'intensité dépassent de beaucoup celles des raies d'absorption ou d'émission.

Voilà comment il est *possible* que la réfraction anomale joue un rôle très important dans la production de ces phénomènes, que l'astrophysicien observe à l'aide du spectroscope ou du spectrohéliographe; voyons jusqu'à quel point cela est *probable*.

On pourrait être tenté d'objecter, par exemple, que dans nos expériences l'emploi d'une source de lumière étroite et nettement limitée, placée à une assez forte distance derrière la vapeur, semblait une condition nécessaire pour l'observation d'effets de dispersion marqués, et que sur le soleil de semblables circonstances sont loin de se présenter. En effet, le corps solaire, quelle que puisse être la nature de la photosphère, est une grande masse incandescente, immédiatement enveloppée par les vapeurs absorbantes, de sorte que la „source de lumière", considérée d'un point de la chromosphère, est vue sous un angle solide voisin de 2π. La couche renversante et la chromosphère ont souvent été comparées à une mince couche de vernis, transparente et possédant un pouvoir absorbant sélectif, recouvrant un globe lumineux (p. ex. phosphorescent). Il semble fort peu probable que la réfraction par les gradients de densité d'une pareille enveloppe transparente soit capable de troubler à un degré sensible l'éclat uniforme de ce globe.

Cependant cette comparaison nous induit en erreur, parce qu'elle nous fait perdre de vue qu'il existe nécessairement un rapport entre la dimension absolue et les gradients de la densité. Faite convenablement, elle nous conduit au résultat contraire et nous apprend que la réfraction dans l'atmosphère solaire doit modifier considérablement la distribution de la lumière sur le disque solaire.

Si nous voulons nous former une image, à échelle réduite, du soleil considéré comme corps réfringent, nous devons réduire les rayons de courbure des rayons lumineux dans le même rapport que le diamètre, p. ex. au 10^{10}-ième (de façon à donner à la photosphère un diamètre de 14 cm.)

On voit d'après l'équation

$$\frac{d\Delta}{ds} = \frac{1}{R\rho} \quad [1] \qquad (1)$$

[1]) Ces *Archives*, (2), 12, 472, 1907.

que, pour une valeur donnée de la constante de réfraction R, le rayon de courbure ρ d'un rayon de lumière est inversement proportionnel au gradient de densité $\frac{d\Delta}{ds}$ dans la direction du centre de courbure. Dans notre image nous devons donc prendre les gradients de densité 10^{10} fois plus grands que sur le soleil.

Supposons qu'à un certain niveau dans l'atmosphère solaire il y ait des variations irrégulières de la densité, du même ordre de grandeur que le gradient de densité radial (vertical) dans notre atmosphère terrestre, c. à d. 16×10^{-10} [1]). Aux points correspondants de notre image nous devons donc poser $\frac{d\Delta}{ds} = 16$. Si la couche de „vernis" présentait réellement plusieurs gradients de densité de cet ordre de grandeur, elle serait fort différente d'un vernis transparent ordinaire, et serait certainement capable de troubler l'éclat uniforme du fond, à peu près comme une couche de perles de verre ou de grains de sagou gonflés. Même des rayons normalement réfractés seraient sensiblement déviés dans une enveloppe de ce genre. Car si dans notre équation (1) nous posons $\frac{n-1}{\Delta} = R = 0{,}5$ et $\frac{d\Delta}{ds} = 16$, nous trouvons $\rho = 0{,}125$ cm., de sorte que la courbure moyenne de ces rayons est déjà suffisante pour produire des variations sensibles dans la divergence des rayons, dans leur marche à travers une couverture de 0,1 cm. seulement.

Des ondes subissant la réfraction anomale sont évidemment dispersées davantage par le même milieu. Considérons une substance absorbante qui, à un certain niveau, n'existe par exemple que pour un centième dans l'atmosphère solaire, considérée comme un mélange parfait. Ses gradients de densité ne sont alors que $\frac{1}{100}$ de ceux du mélange. D'autre part, la constante de réfraction pour des radiations voisines d'une des raies d'absorption peut atteindre des valeurs de l'ordre de 1000 à 2000.

---

[1]) L'existence fréquente de gradients de densité presque perpendiculaires aux rayons du soleil est devenue de plus en plus probable, depuis que le professeur HALE a rendu de plus en plus évidente l'existence de tourbillons solaires, dans lesquels les courants de convection (particulièrement dans les taches solaires) sont assez intenses pour produire la décomposition magnétique des raies d'absorption (voir *Nature*, 78, 368—370, août 1908).

Avec $R = 1600$ (observé dans la vapeur de sodium, ces *Archives*, (2), 12, 473, 1907), notre équation (1) devient,

$$\frac{1}{100}\frac{d\Delta}{ds} = \frac{1}{1600\,\rho}.$$

A un niveau où, dans notre image, les gradients de densité irréguliers de l'enveloppe ont une valeur moyenne $\frac{d\Delta}{ds} = 16$, l'équation donne

$$\rho = 0{,}001 \text{ cm.}$$

Il est évident que dans ces conditions des rayons peuvent aisément être déviés de 90° et plus dans la mince lamelle de matière transparente qui couvre le globe, et donner lieu ainsi à une distribution très irrégulière de la lumière dans les photographies de ce globe, obtenues au moyen du spectrohéliographe.

Cette conclusion s'applique tout aussi bien au véritable soleil. Cela résulte immédiatement de notre *seule* hypothèse, qu'à un certain niveau il existe des gradients de densité irréguliers, d'une grandeur comparable à celle du gradient vertical de l'atmosphère terrestre. On peut s'attendre à ce qu' à des niveaux inférieurs ce soient des gradients plus grands qui prédominent et à des niveaux supérieurs des gradients plus petits. Comme il est à peine douteux que cette supposition soit légitime, nous pouvons conclure que l'existence d'une influence notable de la dispersion anomale sur les phénomènes astrophysiques est non seulement possible, mais même *infiniment probable*, malgré l'absence de sources de lumière en forme de fente.

Bien que nous soyons libres d'admettre que les phénomènes observés sur le disque solaire au moyen du spectrohéliographe sont dus en partie à une absorption et à un rayonnement sélectifs, dépendant de diverses conditions de température ou de luminescence, nous pouvons néanmoins examiner les conclusions auxquelles nous serions conduits en considérant uniquement les effets de la réfraction dans un mélange de vapeurs.

La composition de l'atmosphère solaire ne saurait être la même à tous les niveaux. A mesure que le niveau s'abaisse, la proportion des molécules lourdes doit augmenter; mais il serait dangereux de faire des conjectures au sujet de l'ordre dans lequel les éléments doivent se succéder,

eu égard à des condensations possibles et aussi parce que la pression du rayonnement s'oppose à la pesanteur, à un degré qui dépend de la grandeur des particules, et par conséquent de nombreuses circonstances inconnues qui se présentent sur le soleil.

Toujours est-il que pour chaque élément il doit y avoir un niveau où la proportion de cet élément dans le mélange est un maximum. Les propriétés réfringentes des couches successives seront donc régies par *différents* éléments. Une photographie faite à l'aide du spectrohéliographe dans une raie de l'hydrogène présente une structure, qui dépend évidemment de la distribution de tout l'hydrogène présent dans les couches successives, mais est déterminée principalement par les gradients de densité dans une couche assez élevée; par contre, une photographie faite avec une raie du fer, de même intensité, révèle surtout la structure dans des régions relativement basses. C'est ce qui explique la différence de caractère des photographies obtenues au moyen de la lumière du fer et de l'hydrogène.

D'autre part, il doit être possible d'obtenir des photographies presque identiques avec des raies différentes, à condition qu'elles appartiennent au même élément, ou à des éléments qui sont le plus fortement représentés au même niveau à peu près dans le soleil; mais il y a encore une autre condition qui doit être satisfaite, notamment celle-ci, que la fente de la chambre noire laisse passer des rayons *de même réfrangibilité* dans les deux cas. Si par exemple la fig. 3 représente la courbe de dispersion dans le voisinage de $H\alpha$ et $H\delta$, la largeur et la situation de la fente de la chambre noire doivent être choisies de telle façon, qu'elle ne laisse entrer que des rayons correspondant pour les deux bandes de dispersion à des portions de courbe enfermées entre des ordonnées égales [1]).

HALE et ELLERMAN ont trouvé récemment que, tandis que les raies

[1]) Des radiations placées à peu près symétriquement de part et d'autre d'une raie d'absorption, et répondant à la relation $n-1=1-n'$ entre les indices de réfraction n et n' du milieu pour ces ondes, doivent donner sensiblement le même résultat héliographique pour la plus grande partie du disque. Cela résulte d'une discussion des diverses possibilités au sujet de la position relative des gradients de densité et de la source de lumière. Par conséquent une plaque $H\delta$, obtenue en plaçant la fente de la chambre noire au centre de la raie, de façon à embrasser toute la largeur de cette bande d'absorption assez étroite, différera à peine, à première vue, d'une photographie faite avec une des ailes seulement.

$H\beta$, $H\gamma$ et $H\delta$ donnent sensiblement le même résultat, des photographies faites à la lumière de la raie $H\alpha$, beaucoup plus forte, en diffèrent notablement à plus d'un point de vue. Dans ces photographies des flocculi clairs se présentent en des endroits où rien de correspondant ne s'observe avec $H\delta$. De plus, les flocculi obscurs de $H\alpha$, tout en présentant la même situation et la même forme qu'avec $H\delta$, sont cependant plus étendus. Dans certains cas de petites plages sombres dans $H\delta$ n'existent pas dans $H\alpha$, ou sont du moins plus faibles [1]).

De pareilles différences semblent avoir le même caractère que celles que l'on observe entre des photographies faites avec la fente dans les larges bandes du calcium H et K, à diverses distances de la raie centrale. Elles peuvent s'expliquer de la même façon, en admettant que les rayons employés dans les photographies $H\alpha$ sont en moyenne plus fortement réfractés que ceux employés dans les photographies $H\delta$, pour les mêmes gradients de densité. Aussi n'est-il pas impossible qu'aux bords de $H\alpha$ on puisse choisir des radiations telles, qu'elles donnent des résultats spectrohéliographiques en tous points semblables à ceux ob nus avec $H\delta$.

Que des raies d'éléments différents peuvent donner des résultats spectrohéliographiques fort ressemblants, c'est ce qui est prouvé par l'exemple du calcium et du fer. Parmi la belle collection de photographies obtenues au Mount Wilson, j'ai vu plusiers épreuves, obtenues avec une raie du fer (λ 4045), qui ressemblaient fort à certaines épreuves faites avec la raie H_1 du calcium et appartenant à la série de la même journée. Comme les poids atomiques du calcium et du fer ne sont pas très différents et que par conséquent les niveaux de leur maximum de densité ne sont probablement pas fort éloignés l'un de l'autre, la réfraction produite par ces éléments peut révéler les gradients de densité de la même couche à peu près de l'atmosphère solaire. Il en résultera une distribution semblable de la lumière dans les deux photographies, à condition que l'on emploie dans les deux cas des rayons de même réfrangibilité. Or, cette condition peut être remplie en plaçant la fente de la chambre noire dans des régions correspondantes du spectre, de la façon indiquée par la fig. 3, où l'on doit se représenter les raies de l'hydrogène remplacées par la raie H du calcium et celle du fer.

---

[1]) *Memorie Soc. Spettroscopisti Italiani*, 37, 99, 1908.

On ne saurait trouver pareille similitude avec des raies du calcium et de l'hydrogène.

Il nous faudra évidemment bien d'autres preuves, avant de pouvoir décider si la dispersion anomale est oui ou non l'agent principal qui détermine l'apparence floconneuse du disque solaire. Il faudra comparer des photographies faites avec diverses raies de différents éléments. Le puissant spectrohéliographe de 30 pieds du „tower telescope" de Mount Wilson convient particulièrement bien à ce genre de recherches, non seulement à cause de sa forte dispersion, permettant d'employer même de fines raies, mais surtout par ce qu'il est muni de trois fentes pour la chambre noire, de sorte qu'on pourra obtenir des photographies simultanément pour trois raies. Grâce à ce dispositif, on peut obtenir des images monochromatiques du soleil réellement comparables, puisqu'on élimine ainsi l'influence d'une réfraction variable dans notre atmosphère, qui ordinairement constitue un élément perturbateur.

Je suis très reconnaissant à M. le professeur George E. Hale de m'avoir donné l'occasion de faire des recherches au Mount Wilson Solar Observatory, et surtout de l'intérêt qu'il porta aux problèmes posés par l'application du principe de la réfraction anomale en astrophysique. Je remercie également MM. F. Ellerman, W. S. Adams et le Dr. C. M. Olmsted pour l'appui qu'ils m'ont prêté et les nombreux conseils qu'ils m'ont donnés.

Utrecht, août 1908.

ÉQUILIBRES DANS LES SYSTÈMES QUATERNAIRES

PAR

F. A. H. SCHREINEMAKERS.

I. Le système

EAU—CHLORURE DE SODIUM—CHLORURE DE BARYUM—CHLORURE CUIVRIQUE
(en collaboration avec Mlle **W. C. DE BAAT**).

1. Introduction.

Dans une note précédente l'un de nous [1]) a fait l'examen théorique de quelques cas d'équilibre dans les systèmes quaternaires et a considéré en même temps quelques cas étudiés expérimentalement. Nous allons nous occuper maintenant d'un cas très simple; à la température à laquelle nous avons limité ces recherches, notamment 30°, il ne se présente dans le système considéré que trois phases solides, savoir $NaCl$, $BaCl^2.2\,H^2O$ et $CuCl^2.2\,H^2O$.

Avant d'examiner les systèmes quaternaires, nous allons parler des quatre systèmes ternaires:

a. Eau—chlorure de sodium—chlorure cuivrique,
b. Eau—chlorure de sodium—chlorure de baryum,
c. Eau—chlorure de baryum—chlorure cuivrique,
d. Chlorure de sodium—chlorure de baryum—chlorure cuivrique.

2. Les systèmes ternaires.

a. Le système eau—chlorure de sodium—chlorure cuivrique.

Dans ce système il n'y a que deux phases solides, savoir $NaCl$ et $CuCl^2.2\,H^2O$; les déterminations par la méthode des restes n'ont fourni aucune indication quant à l'existence d'un chlorure de cuivre anhydre ou d'un sel double.

---

[1]) Schreinemakers, ces *Archives*, (2), 14, 354, 1909.

Ainsi que le montre le tableau 1, l'isotherme ne se compose que de deux courbes, la courbe de saturation du solide $CuCl^2.2H^2O$ et celle du solide $NaCl$; cette dernière a une bien plus grande étendue que la première. Leur point d'intersection fait connaître la solution saturée à la fois par les deux solides; elle contient 10,25 °/₀ $NaCl$, 36,86 °/₀ $CuCl^2$ et par conséquent 52,89 °/₀ d'eau.

Si l'on détermine la composition des solutions sur 100 parties d'eau, on trouve que la solution aqueuse saturée de $CuCl^2.2H^2O$ contient 78,4 parties de $CuCl^2$; celle saturée de $NaCl$ contient 36 parties de ce sel, alors que la solution saturée à la fois par les deux contient 69,7 parties de $CuCl^2$ et 19,4 de $NaCl$. Il s'ensuit que la solubilité de $CuCl^2.2H^2O$ dans l'eau pure est abaissée par l'addition de $NaCl$ et celle de $NaCl$ abaissée par l'addition de $CuCl^2$. C'est ce que prouve d'ailleurs la représentation dans un triangle au moyen du tableau 1; on voit alors que les droites, qui relient la solution saturée de $NaCl$ à $CuCl^2$, et même à $CuCl^2.2H^2O$, sont tout entières dans le champ des solutions sursaturées; il en est de même de la droite qui relie à $NaCl$ la solution saturée de $CuCl^2.2H^2O$ dans l'eau.

Il résulte aussi de la représentation graphique, que la droite qui relie les solutions aqueuses saturées de $CuCl^2.2H^2O$ et $NaCl$ s'étend dans le champ des solutions non saturées, de sorte que le mélange de deux solutions saturées binaires donne lieu à une solution ternaire non saturée.

Tableau 1.

Compositions en poids à 30°

de la solution		du reste		Phase solide
°/₀ $NaCl$	°/₀ $CuCl^2$	°/₀ $NaCl$	°/₀ $CuCl^2$	
0	43.95	—	—	$CuCl^2.2H^2O$
3.10	41.14	0.51	68.58	"
4.28	41.06	1.27	68.34	"
6.41	39.40	1.25	69.03	"
10.25	36.86	34.67	41.54	$CuCl^2.2H^2O + NaCl$
12.02	32.38	—	—	$NaCl$
12.25	32.40	75.75	9.08	"
13.54	28.64	66.75	10.75	"
15.40	23.72	—	—	"
18.44	16.98	—	—	"
20.61	11.03	—	—	"
26.47	0	—	—	"

b. Le système eau—chlorure de sodium—chlorure de baryum.

Dans ce système les circonstances sont également très simples, puisqu'il n'y a que deux phases solides, savoir $NaCl$ et $BaCl^2 . 2\,H^2O$. Nous n'avons observé ni une déshydratation de $BaCl^2 . 2\,H^2O$ ni la formation d'un sel double, de sorte qu'ici encore l'isotherme ne se compose que deux courbes de saturation. Si l'on porte dans un triangle les déterminations communiquées au tableau 2, on constate que la courbe de saturation de $NaCl$ solide est très courte, tandis que celle de $BaCl^2 . 2\,H^2O$ est plus étendue. On voit aussi immédiatement que la solubilité du chlorure de sodium dans l'eau est diminuée par l'addition de $BaCl^2$ ou de $BaCl^2 . 2\,H^2O$ et celle de ce dernier sel est également diminuée par l'addition de $NaCl$.

Si l'on fait passer une droite par les deux points qui représentent les solutions aqueuses saturées de $BaCl^2 . 2\,H^2O$ et $NaCl$, on trouve que cette droite passe en partie dans le champ de non-saturation et en partie dans celui représentant des complexes de solutions et de $BaCl^2 . 2\,H^2O$ solide. Nommant A la solution aqueuse saturée de $BaCl^2 . 2\,H^2O$ et B celle de $NaCl$, il s'ensuit qu'en ajoutant à A des quantités croissantes de B on observe d'abord une précipitation de $BaCl^2 . 2\,H^2O$ solide, puis ce sel se dissout de nouveau et il se forme une solution non saturée. Si l'on opère inversement, c. à d. que si l'on ajoute à B des portions successives de A, la solution est d'abord non saturée, puis elle se sature et il se dépose du $BaCl^2 . 2\,H^2O$ solide. Jamais $NaCl$ solide n'est mis en liberté.

Tableau 2.

Compositions en poids à 30°

de la solution		du reste		Phase solide
°/₀ $NaCl$	°/₀ $BaCl^2$	°/₀ $NaCl$	°/₀ $BaCl^2$	
26.47	0	—	—	$NaCl$
25.28	2.28	84.41	0.49	"
23.74	3.79	±20	±20	$NaCl + BaCl^2 . 2\,H^2O$
23.98	3.80	±30	±10	"
23.79	3.79	±34	± 5	"
20.25	5.76	2.31	75.40	$BaCl^2 . 2\,H^2O$
17.89	8.19	1.46	77.66	"
13.39	12.25	—	—	"
10.06	15.83	0.96	77.95	"
5.39	20.93	—	—	"
2.76	24.24	0.04	78.45	"
0	27.6	—	—	"

On voit dans ce tableau que la composition de la solution, saturée à la fois par $NaCl$ et par $BaCl^2 . 2H^2O$, a été déterminée trois fois; les restes correspondants n'ont pas été analysés. et le tableau ne donne que les compositions des complexes correspondants; il en résulte clairement que ces solutions sont saturées par les deux sels.

c. Le système eau—chlorure de baryum—chlorure cuivrique.

Ici encore il n'y a que deux phases solides: $CuCl^2 . 2H^2O$ et $BaCl^2 . 2H^2O$; nous n'avons trouvé ni déshydratation ni formation de sel double. Nous avons cependant vu quelquefois des cristaux de $BaCl^2 . 2H^2O$ qui étaient colorés partiellement en vert. Nous n'avons pas pu décider si cette coloration résultait d'une inclusion d'eau-mère ou de la formation de cristaux mixtes. L'analyse des restes prouve incontestablement que dans nos recherches il ne s'est pas formé de cristaux mixtes, ce qui n'exclut pas tout à fait la possibilité de leur existence; en ce cas l'isotherme déterminée représenterait en tout ou en partie des états métastables.

A l'aide du tableau 3 on peut tracer l'allure de l'isotherme dans un triangle.

Tableau 3.

Compositions en poids à 30°

de la solution		du reste		Phase solide
°/₀ $BaCl^2$	°/₀ $CuCl^2$	°/₀ $BaCl^2$	°/₀ $CuCl^2$	
0	43.95	—	—	$CuCl^2 . 2H^2O$
1.25	42.45	—	—	"
3.08*	42.07*	—	—	"
2.71	42.34	25.63	36.36	$CuCl^2 . 2H^2O + BaCl^2 . 2H^2O$
2.73	42.38	10.84	57.30	"
2.84	41.18	—	—	$BaCl^2 . 2H^2O$
3.98	37.42	72.34	6.00	"
5.49	30.76	73.18	3.99	"
10.13	21.76	76.49	2.50	"
17.08	11.49	76.17	1.51	"
22.78	5.13	71.62	0.35	"
27.6	0	—	—	"

La représentation graphique prouve que la courbe de saturation de $CuCl^2 . 2H^2O$ est très courte; la solution marquée d'un astérisque cor-

respond à un point du prolongement métastable de cette solution. On reconnaît immédiatement que la solubilité de $BaCl^2 . 2H^2O$ dans l'eau pure est fortement diminuée par l'addition de $CuCl^2$ ou $CuCl^2 . 2H^2O$. Si nous nommons S_a la solution aqueuse saturée de $BaCl^2 . 2H^2O$ et S_b celle de $CuCl^2 . 2H^2O$ et que l'on mène la droite $S_a S_b$, cette droite se trouve en partie dans le champ non saturé, en partie dans le champ représentant les complexes de solution et de $BaCl^2 . 2H^2O$. Il en résulte que par mélange des deux solutions S_a et S_b on obtient ou bien une solution non saturée, ou bien une solution saturée par précipitation de $BaCl^2 . 2H^2O$ solide. Le premier cas se présente lorsqu'on prend une petite quantité de solution S_a, le second lorsqu'on prend une grande quantité de cette solution.

d. Le système: chlorure de sodium—chlorure de baryum—chlorure cuivrique.

La température de 30° étant encore bien plus basse que la température eutectique du système, nous n'avons pas eu à analyser de phases liquides.

3. LE SYSTÈME QUATERNAIRE.

Les seules phases solides qui se présentent dans les systèmes quaternaires sont $NaCl$, $BaCl^2 . 2H^2O$ et $CuCl^2 . 2H^2O$; là encore on ne constate ni déshydratation ni formation de sels doubles, de sorte que les équilibres qui se manifestent à 30° sont très simples. Nous allons les représenter au moyen d'un tétraèdre, dont les sommets sont constitués par les composantes H^2O, $NaCl$, $CuCl^2$ et $BaCl^2$. Nous allons considérer deux projections orthogonales de cette représentation dans l'espace,[1]) notamment une projection sur le plan $NaCl—BaCl^2—CuCl^2$ et une autre sur un plan parallèle aux arêtes $H^2O—CuCl^2$ et $NaCl—BaCl^2$ du tétraèdre; la première projection est représentée fig. 1, l'autre fig. 2; toutes deux sont plus ou moins schématiques. Pour faciliter la compréhension, les points correspondants des deux figures sont représentés par les mêmes lettres.

L'hydrate $CuCl^2 . 2H^2O$ est représenté par Cu^2; on voit qu'il est placé sur l'arête $H^2O—CuCl^2$; de même l'hydrate $BaCl^2 . 2H^2O$, représenté par Ba^2, se trouve sur le côté $H^2O—BaCl^2$.

[1]) Voir p. 364 de ce même tome.

Les systèmes ternaires considérés ci-devant sont figurés sur les faces du tétraèdre; c'est ainsi que *ae* et *eb* sont les courbes de saturation de $NaCl$ et $BaCl^2.2H^2O$ dans le système ternaire $H^2O - NaCl - BaCl^2$; *a* est la solution saturée de $NaCl$, *b* la solution saturée de $BaCl^2.2H^2O$. La solution saturée à la fois par les deux sels est représentée par *e*. L'isotherme du système ternaire $H^2O - NaCl - CuCl^2$ est figurée par les deux courbes *ad* et *dc*; la première indique les solutions saturées de $NaCl$, la seconde celles saturées de $CuCl^2.2H^2O$; leur point d'intersection *d* représente une solution saturée à la fois par les deux sels. Les courbes *bf* et *cf* forment l'isotherme du système ternaire: $H^2O - BaCl^2$-$CuCl^2$; la première est la courbe de saturation de $BaCl^2.2H^2O$, la seconde celle de $CuCl^2.2H^2O$.

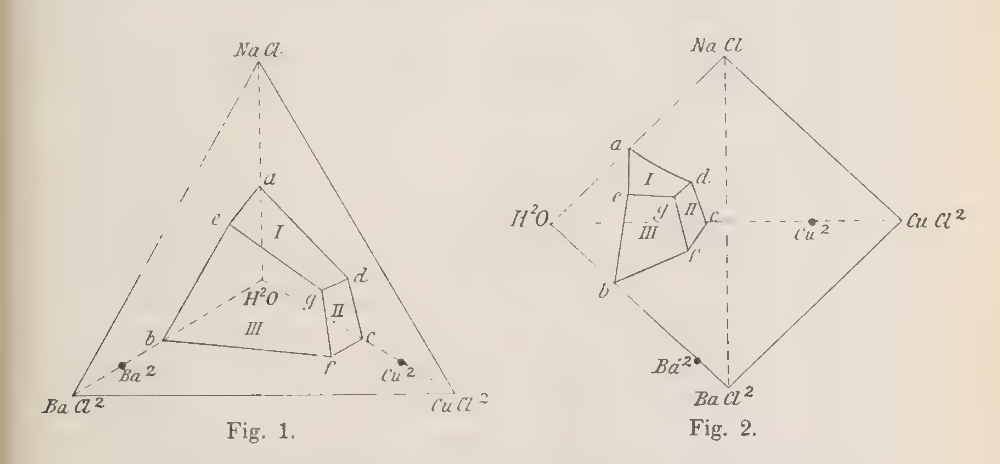


Fig. 1. Fig. 2.

Les équilibres quaternaires sont représentés par les trois surfaces de saturation I, II et III, les trois courbes de saturation *gd*, *ge* et *gf* et le point de saturation *g*. La surface de saturation I donne les solutions quaternaires saturées de $NaCl$; II est la surface de saturation de l'hydrate $CuCl^2.2H^2O$ et III celle de $BaCl^2.2H^2O$. Le point *g*, où se rencontrent les trois surfaces et les trois courbes, représente une solution saturée à la fois par $NaCl$, $BaCl^2.2H^2O$ et $CuCl^2.2H^2O$. Les trois courbes de saturation représentent des solutions saturées par deux des solides; celles de *eg* sont saturées par $NaCl$ et $BaCl^2.2H^2O$, celles de *dg* par $NaCl$ et $CuCl^2.2H^2O$ et enfin celles de *gf* par $BaCl^2.2H^2O$ et $CuCl^2.2H^2O$.

L'allure de courbes *dg*, *eg* et *fg* à été déterminée; elle est donnée par le tableau 4.

Tableau 4.

Solutions saturées à 30° par *NaCl* et $CuCl^2.2H^2O$.

Compositions en poids

	de la solution			du reste		
	°/o $NaCl$	°/o $CuCl^2$	°/o $BaCl^2$	°/o $NaCl$	°/o $CuCl^2$	°/o $BaCl^2$
Point *d*	10.25	36.86	0	34.67	41.54	0
	10.75	36.50	0.98	41.49	35.38	0.30
Point *g*	10.49	36.12	1.97	21.35	39.26	16.03

Solutions saturées à 30° par *NaCl* et $BaCl^2.2H^2O$.

Compositions en poids

	de la solution			du reste		
	°/o $NaCl$	°/o $CuCl^2$	°/o $BaCl^2$	°/o $NaCl$	°/o $CuCl^2$	°/o $BaCl^2$
Point *e*	23.85	0	3.80	±30	0	±10
	20.75	8.68	3.17	45.28	1.39	36.02
	17.17	18.11	2.58	43.45	3.35	35.64
	14.02	25.92	2.12	41.40	5.71	34.41
Point *g*	10.49	36.12	1.97	21.35	39.26	16.03

Solutions saturées à 30° par $BaCl^2.2H^2O$ et $CuCl^2.2H^2O$

Compositions en poids

	de la solution			du reste		
	°/o $NaCl$	°/o $CuCl^2$	°/o $BaCl^2$	°/o $NaCl$	°/o $CuCl^2$	°/o $BaCl^2$
Point *f*	0	42.36	2.72	0	36.36	25.63
	2.95	40.33	2.46	0.68	34.17	39.75
	5.79	38.73	2.21	1.26	36.74	36.68
Point *g*	10.49	36.12	1.97	21.35	39.26	16.03

On voit par ce tableau que non seulement les compositions des solutions ont été déterminées, mais encore celles des restes. Ces dernières compositions permettent notamment de décider quelles sont les phases solides qui sont en équilibre avec la solution. On trace notamment la droite qui joint la solution au reste correspondant. Si la solution n'est saturée que par une seule substance solide, la droite de conjugaison passe par le point qui représente cette substance. Si la solution est saturée par deux substances solides, la droite de conjugaison coupe la droite qui joint les points représentatifs de ces deux solides; si la solution est saturée par trois substances solides, la droite de conjugaison coupe le triangle ayant les trois solides comme sommets. On peut effec-

tuer les constructions dans toute projection; un exemple en fut déjà donné antérieurement à propos du système quaternaire: eau—alcool—sulfate de lithium—sulfate d'ammonium, où la construction fut appliquée à une projection oblique [1]).

Mais les constructions sont bien plus simples, et pleinement conformes à la géométrie représentative ordinaire, lorsqu'on remplace le tétraèdre équilatéral par un tétraèdre rectangle. Si l'on place p. ex. l'angle droit en H^2O, les triangles H^2O—$NaCl$—$BaCl^2$, H^2O—$NaCl$—$CuCl^2$ et H^2O—$BaCl^2$—$CuCl^2$ deviennent rectangles isocèles; mais le triangle $NaCl$—$BaCl^2$—$CuCl^2$ reste équilatéral. Si l'on projette la solution et le reste correspondant sur deux des faces rectangles, toutes les constructions s'effectuent aisément.

Si l'on opère de cette façon pour la solution g et le reste correspondant, la construction montre que la droite de conjugaison coupe le triangle dont les sommets sont $NaCl$, $BaCl^2.2H^2O$ et $CuCl^2.2H^2O$. Tel doit être le cas, lorsque la solution est saturée par les trois substances; mais l'inverse n'est pas nécesssairement vrai, car la ligne de conjugaison coupe bien d'autres triangles encore, p. ex. le triangle $NaCl$—$BaCl^2$—$CuCl^2$. Il n'y a donc pas là un critérium certain; ce critérium fait de même défaut dans les systèmes ternaires, lorsqu'une solution est saturée par deux substances solides; on n'obtient qu'une confirmation. Mais si l'on prend une solution quaternaire, saturée par deux substances solides, p. ex. $NaCl$ et $BaCl^2.H^2O$, et son reste correspondant, il en est tout autrement. La droite de conjugaison doit alors couper la ligne $NaCl$—$BaCl^2.2H^2O$ et pas d'autre, comme $NaCl$—$BaCl^2$; ce serait en général une bien grande particularité, si la droite de conjugaison coupait deux ou plusieurs droites, reliant entr'elles des phases solides.

Nous avons trouvé maintenant, que les solutions de la courbe dg sont saturées par $NaCl$ et $CuCl^2.2H^2O$, celles de eg par $NaCl$ et $BaCl^2.2H^2O$ et celles de fg par $BaCl^2.2H^2O$ et $CuCl^2.2H^2O$, de sorte que g est saturé par $NaCl$, $BaCl^2.2H^2O$ et $CuCl^2.2H^2O$, comme le confirmait la construction.

Il résulte immédiatement de là quelles sont les phases solides qui saturent les solutions des surfaces de saturation I, II et III; notamment I est saturé par $NaCl$, II par $CuCl^2.2H^2O$ et III par $BaCl^2.2H^2O$.

Pour confirmer que les solutions de la surface III sont saturées de

[1]) F. A. H. SCHREINEMAKERS, *Zeitschr. f. physik. Chem.*, 59, 663, 1907.

$BaCl^2.2H^2O$, nous avons analysé une solution de cette surface et son reste. Nous avons trouvé pour la composition de la solution:

9.72 °/₀ $NaCl$ 1.84 °/₀ $BaCl^2$ 34.98 °/₀ $CuCl^2$

et pour celle du reste:

1.15 °/₀ $NaCl$ 74.01 °/₀ $BaCl^2$ 4.53 °/₀ $CuCl^2$;

la ligne de conjugaison passe par le point, qui représente l'hydrate $BaCl^2.2H^2O$.

Résumant tout ce qui vient d'être exposé, il se présente les équilibres suivants:

1. Points de saturation.

a	saturé	de	$NaCl$
b	„	„	$BaCl^2.2H^2O$
c	„	„	$CuCl^2.2H^2O$
d	„	„	$NaCl$ et $CuCl^2.2H^2O$
e	„	„	$NaCl$ et $BaCl^2.2H^2O$
f	„	„	$BaCl^2.2H^2O$ et $CuCl^2.2H^2O$
g	„	„	$NaCl$, $BaCl^2.2H^2O$ et $CuCl^2.2H^2O$.

2. Courbes de saturation.

ae et *ad*	courbes	de	saturation	ternaires	de	$NaCl$
be „ *bf*	„	„	„	„	„	$BaCl^2.2H^2O$
cd „ *cf*	„	„	„	„	„	$CuCl^2.2H^2O$
ge	„	„	„	quaternaires	„	$NaCl$ et $BaCl^2.2H^2O$
gd	„	„	„	„	„	$NaCl$ et $CuCl^2.2H^2O$
gf	„	„	„	„	„	$BaCl^2.2H^2O$ et $CuCl^2.2H^2O$.

3. Surfaces de saturation.

I	Surface	de	saturation	de	$NaCl$
II	„	„	„	„	$CuCl^2.2H^2O$
III	„	„	„	„	$BaCl^2.2H^2O$.

Dans ce qui précède nous avons projeté de deux façons la représentation dans l'espace à l'intérieur du tétraèdre; en général deux projections sont nécessaires, et aussi suffisantes, pour en déduire la représentation dans l'espace, et par conséquent la composition des phases. Prenons p. ex. la solution *g*, représentée dans les deux figures par le point *g*; on doit se représenter ces figures construites de telle sorte que les coordonnées de ces points puissent être évaluées.

Posant la composition de la solution g:

$$x\ {}^\circ/_\circ\ NaCl,\ y\ {}^\circ/_\circ\ BaCl^2,\ z\ {}^\circ/_\circ\ CuCl^2 \text{ et } u\ {}^\circ/_\circ \text{ d'eau},$$

de sorte que

$$x + y + z + u = 100$$

on a

$$x + \frac{1}{3}u = p,\ y + \frac{1}{3}u = q,\ z + \frac{1}{3}u = r.$$

Cela résulte de la fig. 1, lorsqu'on représente par p, q et r les distances de g aux côtés $BaCl^2$—$CuCl^2$, $NaCl$—$CuCl^2$, $NaCl$—$BaCl^2$. Il va de soi que, comme d'ordinaire, les distances p, q et r doivent être mesurées parallèlement aux côtés du triangle; d'ailleurs $p + q + r = 100$.

Si dans la fig. 2 on représente par a et b les distances de g aux droites $NaCl$—$BaCl^2$ et H^2O—$CuCl^2$, on a

$$u - z = 2a \text{ et } x - y = 2b.$$

Ces équations, combinées aux précédentes, suffisent pour trouver x, y, z et u, et par conséquent pour déterminer la composition de la solution g.

II. Les systèmes

chlorure de cuivre—chlorure de baryum—chlorure d'ammonium—eau et sulfate de cuivre—sulfate de lithium—sulfate d'ammonium—eau.

1. Introduction.

Dans le système eau—chlorure de sodium—chlorure de baryum—chlorure de cuivre, qui a été traité au chapitre I, les circonstances qui se présentaient étaient très simples, puisqu' à 30° il n'y avait pas d'autres phases solides que $NaCl$, $BaCl^2 . 2\,H^2O$ et $CuCl^2 . 2\,H^2O$. Dans les systèmes que nous allons examiner maintenant, il se forme des sels doubles, notamment, dans le premier système: $CuCl^2 . 2\,NH^4Cl . 2H^2O$; dans le second $CuSO^4 . (NH^4)^2SO^4 . 6\,H^2O$ et $Li^2SO^4 . (NH^4)^2SO^4$; ici les circonstances seront donc plus compliquées.

2. Le système

chlorure de cuivre—chlorure de baryum—chlorure d'ammonium—eau.

Avant d'examiner les équilibres quaternaires déterminés à 30°, nous parlerons rapidement des équilibres ternaires.

a. Le système: chlorure de cuivre—chlorure de baryum—eau.

Nous avons déjà parlé de ce système au chap. I. L'isotherme est toute simple: elle ne se compose que de deux courbes de saturation, celles de $CuCl^2 . 2\,H^2O$ et de $BaCl^2 . 2\,H^2O$.

b. Le système: chlorure de baryum—chlorure d'ammonium—eau.

Dans ce système encore les circonstances sont très simples; les seules phases solides sont NH^4Cl et $BaCl^2 . 2\,H^2O$; à 30° il ne se forme pas de sel double. L'isotherme ne se compose donc que de deux courbes de saturation; leur point d'intersection représente la solution saturée à la fois de NH^4Cl et $BaCl^2 . 2\,H^2O$.

Le tableau 5 réunit les compositions des solutions saturées et des restes correspondants; si l'on trace les droites de conjugaison, on trouve que NH^4Cl et $BaCl^2 . 2\,H^2O$ sont les seules phases solides.

Tableau 5.

Compositions en poids à 30°:

de la solution		du reste		Phase solide
% NH^4Cl	% $BaCl^2$	% NH^4Cl	% $BaCl^2$	
0	27.6	—	—	$BaCl^2 . 2\,H^2O$
5.71	22.16	0.51	80.07	"
10.06	18.36	—	—	"
13.84	15.42	1.15	79.38	"
20.00	10.89	1.49	79.57	"
24.69	8.33	2.18	78.18	"
25.79	7.95	66.12	19.57	$BaCl^2 . 2\,H^2O + NH^4Cl$
26.06	7.99	± 27	± 17	$BaCl^2 . 2\,H^2O + NH^4Cl$
27.47	3.56	81.67	0.85	NH^4Cl
29.5	0	—	—	"

c. Le système: chlorure de cuivre—chlorure d'ammonium—eau.

Ce système a déja été examiné antérieurement dans mon laboratoire [1]; à 30° il se forme le sel double $CuCl^2 . 2\,NH^4Cl . 2\,H^2O$, que dans la suite

[1]) P. A. Meerburg, *Chem. Weekbl.*, I, 551, 1904.

j'appellerai *D*. Le tableau 6 communique quelques-unes des déterminations.

Tableau 6.

Compositions en poids des solutions à 30°.

% NH^4Cl	29.5	28.6	12.1	2.03	0
% $CuCl^2$	0	1.9	15.6	43.2	43.95
Phase solide	NH^4Cl	$NH^4Cl + D$	D	$CuCl^2.2H^2O + D$	$CuCl^2.2H^2O$

d. Le système quaternaire: chlorure de cuivre—chlorure de baryum—chlorure d'ammonium—eau.

Nous nous servirons de nouveau d'un tétraèdre pour représenter les états d'équilibre; les sommets *E*, *B*, *C* et *N* représentent les composantes eau, chlorure de baryum, chlorure de cuivre et chlorure d'ammonium. Si l'on projette tout perpendiculairement sur la face *NBC*, on obtient une figure qui est représentée schématiquement fig. 3. Les points B_2, C_2 et *D* représentent les hydrates $BaCl^2.2H^2O$, $CuCl^2.2H^2O$ et le sel double $CuCl^2.2NH^4Cl.2H^2O$; les points *N*, *D* et C_2 doivent évidemment être placés en ligne droite.

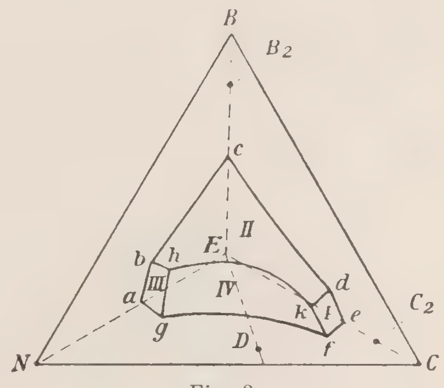


Fig. 3.

La face *ENB* contient les courbes *ab* et *bc*, formant l'isotherme du système ternaire: eau—chlorure d'ammonium—chlorure de baryum; *ab* est la courbe de saturation du chlorure d'ammonium, *bc* celle de $BaCl^2.2H^2O$. L'isotherme du système ternaire eau— chlorure de baryum —chlorure de cuivre est représentée par les courbes *cd* et *de*; *cd* est la courbe de saturation de $BaCl^2.2H^2O$, *de* celle de $CuCl^2.2H^2O$. L'isotherme du système ternaire eau—chlorure d'ammonium—chlorure de cuivre se compose de trois courbes: *ag* est la courbe de saturation du chlorure d'ammonium, *gf* celle du sel double $D=CuCl^2.2NH^4Cl.2H^2O$ et *fe* celle de l'hydrate $CuCl^2.2H^2O$.

Les équilibres quaternaires sont représentés par des surfaces de saturation, des courbes de saturation et des points de saturation.

Il y a en tout quatre surfaces de saturation, savoir:

edkf	ou I, la surface de saturation de	$CuCl^2.2H^2O$,
dkhbc	„ II, „ „ „ „ „	$BaCl^2.2H^2O$,
abhg	„ III, „ „ „ „ „	NH^4Cl,
ghkf	„ IV, „ „ „ „ „	$CuCl^2.2NH^4Cl.2H^2O$.

Les surfaces de saturation s'entrecoupent, aussi longtemps qu'on ne considère que des équilibres stables, suivant cinq courbes de saturation, savoir:

bh,	la courbe de saturation de	$NH^4Cl + BaCl^2.2H^2O$,
gh,	„ „ „ „ „	$NH^4Cl + D$,
hk,	„ „ „ „ „	$BaCl^2.2H^2O + D$,
kd,	„ „ „ „ „	$BaCl^2.2H^2O + CuCl^2.2H^2O$,
kf,	„ „ „ „ „	$CuCl^2.2H^2O + D$.

Il y a enfin deux points de saturation, savoir:

h,	une solution saturée de	NH^4Cl, $BaCl^2.2H^2O$ et *D*,
k,	„ „ „ „	$CuCl^2.2H^2O$, $BaCl^2.2H^2O$ et *D*.

La situation des diverses courbes de saturation et des points de saturation peut être représentée à l'aide du tableau 7; non seulement les compositions des solutions, mais encore celles des restes correspondants ont été déterminées, de sorte que la méthode des restes permet de déterminer la composition des phases solides.

Tableau 7.

Compositions en poids à 30°:

Point	de la solution			du reste			Courbe de saturation
	% $BaCl^2$	% $CuCl^2$	% NH^4Cl	% $BaCl^2$	% $CuCl^2$	% NH^4Cl	
b	7.97	0	25.83	19.57	0	66.12	
	7.51	0.74	25.14	36.02	0.15	31.05	*bh*
h	7.30	1.73	25.17	16.56	12.69	47.97	
g	0	1.9	28.6	—	—	—	
	3.12	1.77	27.04	0.94	17.07	56.46	*gh*
h	7.30	1.73	25.17	16.56	12.69	47.97	
d	2.71	42.34	0	25.63	36.36	0	
	2.11	41.76	0.87	38.15	35.53	0.25	*dk*
k	2.38	41.58	2.12	21.26	41.83	10.47	
f	0	43.2	2.03	—	—	—	
	0.32	42.6	2.11	0.12	56.21	13.8	*fk*
k	2.38	41.58	2.12	21.26	41.83	10.47	
h	7.30	1.73	25.17	16.56	12.69	47.97	
	9.71	3.45	18.86	35.59	21.98	20.20	
	10.52	6.74	14.24	36.62	21.35	18.43	
	10.33	12.31	9.79	48.80	17.01	13.62	*hk*
	7.68	20.26	6.18	34.60	23.90	17.25	
	4.49	30.76	3.46	32.96	25.42	16.07	
k	2.38	41.58	2.12	21.26	41.83	10.47	

Il résulte de la fig. 3 que le domaine d'existence du sel double est borné d'un côté par la face ENC, d'un autre côté par les domaines d'existence de NH^4Cl, $BaCl^2 . 2 H^2O$ et $CuCl^2 . 2 H^2O$; le sel double peut donc coexister comme phase solide avec les solides NH^4Cl, $CuCl^2 . 2 H^2O$ et $BaCl^2 . 2 H^2O$.

Par le côté EB du tétraèdre on peut mener divers plans; nous en considérerons un, notamment celui passant par le point D. Ce plan coupe les deux surfaces de saturation II et IV, de sorte que l'on obtient deux courbes, représentant les équilibres dans le système eau — $BaCl^2$ — sel double. Ce système peut être considéré comme un système ternaire; les trois composantes sont alors eau $BaCl^2$ et le sel anhydre $CuCl^2 . 2 NH^4Cl$. La courbe d'intersection avec la surface de saturation II représente ainsi des solutions saturées de $BaCl^2 . 2 H^2O$, l'intersection avec la surface de saturation IV donne les solutions saturées de $CuCl^2 . 2 NH^4Cl . 2 H^2O$. La solution saturée à la fois par $BaCl^2 . 2 H^2O$ et $CuCl^2 . 2 NH^4Cl . 2 H^2O$ est représentée par le point d'intersection du plan avec la courbe de saturation hk.

Les déterminations sont reproduites au tableau 8.

Tableau 8.

Compositions en poids des solutions à 30°.

°/₀ $BaCl^2$	°/₀ $CuCl^2 . 2 NH^4Cl$	Phase solide
27.6	0	$BaCl^2 . 2 H^2O$
17.53	10.64	»
10.33	22.10	$BaCl^2 . 2 H^2O + CuCl^2 . 2 NH^4Cl . 2 H^2O$
4.79	25.05	$CuCl^2 . 2 NH^4Cl . 2 H^2O$
0	27.7	»

On peut évidemment mener des plans par les autres arêtes du tétraèdre; mais on trouve alors des circonstances tout autres. Nous considérerons le cas bien simple, où l'on mène par NE un plan perpendiculaire à NBC; ce plan coupe l'arête BC en un point situé à égale distance de B et C, tous les points de ce plan représentent donc des phases qui contiennent $BaCl^2$ et $CuCl^2$ dans le rapport 1 : 1. Ce plan coupe les trois surfaces de saturation III, IV et II; nous représenterons encore par III, IV et II les courbes d'intersection correspondantes. La courbe III représente alors les solutions saturées de NH^4Cl, la courbe IV les solutions saturées de $CuCl^2 . 2 NH^4Cl . 2 H^2O$ et la courbe II les solutions saturées de $BaCl^2 . 2 H^2O$, qui toutes contiennent $BaCl^2$ et $CuCl^2$ dans le rapport 1 : 1.

3. Le système

sulfate de cuivre—sulfate de lithium—sulfate d'ammonium—eau.

Les équilibres offerts par ce système à 30° sont représentés dans les figg. 4 et 5; la fig. 4 est une projection orthogonale sur un plan parallèle aux arêtes EL et NC. Les sommets E, N, L et C représentent les composantes H^2O, $(NH^4)^2SO^4$, Li^2SO^4 et $CuSO^4$; L_1 et C_5 sont les hydrates $Li^2SO^4 . H^2O$ et $CuSO^4 . 5\,H^2O$, D_L et D_C sont les sels doubles Li^2SO^4.

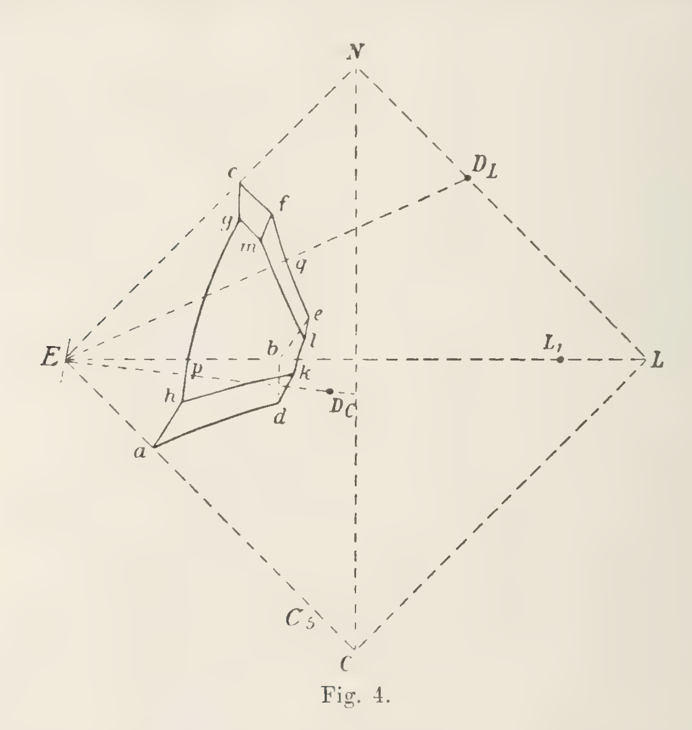


Fig. 4.

$(NH^4)^2SO^4$ et $CuSO^4.(NH^4)^2SO^4.6\,H^2O$. La fig. 5 est une projection orthogonale sur la face LCN du tétraèdre; les lettres ont la même signification que dans la fig. 4. Les figures sont un peu schématisées, pour être plus intuitives. Nous parlerons d'abord des systèmes ternaires.

a. Le système: sulfate de lithium—sulfate de cuivre—eau.

Les circonstances qui se présentent à 30° dans ce système ont été étudiées par M. S. A. Koopal; elles sont représentées dans les figg. 4 et 5

par les courbes *ad* et *bd* dans la face *ECL*. *ad* est la courbe de saturation de $CuSO^4 . 5\,H^2O$, *bd* celle de $Li^2SO^4 . H^2O$; *d* est la solution saturée à la fois par les deux. On n'a pas observé la formation d'un sel double. Le tableau 9 fait connaître le résultat des analyses des solutions et des restes correspondants.

Tableau 9.

Compositions en poids à 30°.

de la solution		du reste		
°/₀ $CuSO^4$	°/₀ Li^2SO^4	°/₀ $CuSO^4$	°/₀ Li^2SO^4	Phase solide
20.32	0	—	—	$CuSO^4 . 5\,H^2O$
17.50	3.54	49.70	1.09	"
16.1	6.08	41.49	2.73	"
13.55	11.94	45.14	4.26	"
12.14	15.72	39.70	7.30	.
11.04	17.92	45.82	6.11	"
10.05	20.55	32.14	23.6	$CuSO^4 . 5\,H^2O + Li^2SO^4 . H^2O$
10.08	20.51	29.60	26.25	"
10.07	20.49	9.44	54.97	"
6.41	22.23	2.06	65.39	$Li^2SO^4 . H^2O$
3.39	23.59	1.25	63.34	"
0	25.24	—	—	"

b. Le système: sulfate d'ammonium—sulfate de cuivre—eau.

Mlle. W. C. de Baat a déterminé les équilibres qui se présentent dans ce système à 30°; comme les phases solides sont ici $(NH^4)^2SO^4$, $CuSO^4 . 5H^2O$ et le sel double $CuSO^4 . (NH^4)^2 SO^4 . 6H^2O$, l'isotherme se compose de trois courbes de saturation. Dans les figg. 4 et 5 elles sont représentées par les courbes *ah*, *hg* et *cg*, situées dans la face *ECN*. *ah* est la courbe de saturation de l'hydrate $CuSO^4 . 5\,H^2O$, *hpg* celle du sel double $CuSO^4 . (NH^4)^2SO^4$.

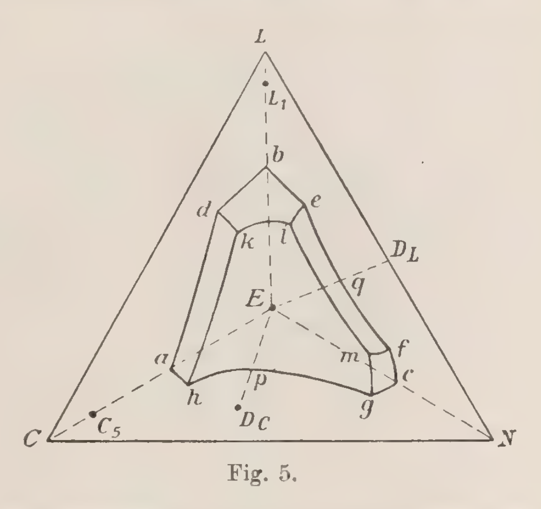


Fig. 5.

$6 H^2O$ et gc celle du sulfate d'ammonium. Comme la droite ED_C coupe en p la courbe hpg, le sel double est soluble dans l'eau sans décomposition; la solution de ce sel pur est représentée par p. Le point h représente la solution saturée à la fois par $CuSO^4 . 5 H^2O$ et le sel double, le point g la solution saturée à la fois par $(NH^4)^2SO^4$ et le sel double.

Le tableau 10 fait connaître les compositions des solutions et des restes.

Tableau 10.

Compositions en poids à 30°

de la solution		du reste		
$\%$ $(NH^4)^2SO^4$	$\%$ $CuSO^4$	$\%$ $(NH^4)^2SO^4$	$\%$ $CuSO^4$	Phase solide
0	20.32	—	—	$CuSO^4.5H^2O$
2.45	20.19	0.44	56.52	"
2.79	20.53	18.26	42.74	$C_5 + D_C$
6.98	16.77	27.60	34.67	D_C
8.19	13.65	27.29	33.59	"
9.33	11.03	26.85	32.57	"
17.53	4.05	28.71	30.15	"
29.27	1.57	32.23	31.23	"
38.32	0.77	34.18	29.28	"
43.29	0.49	49.32	21.58	$(NH^4)^2SO^4 + D_C$
44.0	0	—	—	$(NH^4)^2SO^4$

c. Le système: sulfate d'ammonium—sulfate de lithium—eau.

En traitant le système quaternaire [1]): eau—alcool éthylique—sulfate de lithium—sulfate d'ammonium, j'ai parlé des circonstances qui se présentent dans le système ternaire: sulfate d'ammonium—sulfate de lithium—eau. Les phases solides qui s'y présentent sont: $(NH^4)^2 SO^4$, $Li^2 SO^4 . H^2O$ et $D_L = Li^2 SO^4 . (NH^4)^2SO^4$. L'isotherme se compose donc de trois courbes, situées dans le plan ELN; cf est la courbe de saturation de $(NH^4)^2 SO^4$, fqe celle du sel double D_L et be celle de l'hydrate $Li^2 SO^4 . H^2O$. Comme D_L se dissout dans l'eau sans décomposition, la courbe fqe doit couper la droite ED_L; le point d'intersection q représente la solution aqueuse saturée de D_L.

d. Le système quaternaire:
sulfate de cuivre—sulfate de lithium—sulfate d'ammonium—eau.

Les solutions saturées par une seule phase solide sont représentées

[1]) *Zeitschr. f. physik. Chem.*, 59, 641, 1907.

par les surfaces de saturation, celles saturées par deux substances solides sont représentées par les courbes de saturation et celles saturées par trois solides sont données par les points de saturation.

Il y a les surfaces de saturation suivantes (figg. 4 et 5):

adkh,	surface de saturation de	$CuSO^4.5H^2O$,
bdkle,	» » » »	$Li^2SO^4.H^2O$,
cfmg,	» » » »	$(NH^4)^2SO^4$
hklmg,	» » » »	$CuSO^4.(NH^4)^2SO^4.6H^2O$,
eqfml,	» » » »	$Li^2SO^4.(NH^4)^2SO^4$.

Les courbes d'intersection de ces surfaces de saturation forment les courbes de saturation suivantes:

kd,	courbe de saturation de	$CuSO^4.5H^2O + Li^2SO^4.H^2O$,
kh,	» » » »	$CuSO^4.5H^2O + D_C$,
kl,	» » » »	$Li^2SO^4.H^2O + D_C$,
le,	» » » »	$Li^2SO^4.H^2O + D_L$,
lm,	» » » »	$D_C + D_L$,
mf,	» » » »	$(NH^4)^2SO^4 + D_L$,
mg,	» » » »	$(NH^4)^2SO^4 + D_C$.

Enfin, il y a encore trois points de saturation quaternaires, savoir:

k	le point de saturation de	$CuSO^4.5H^2O + Li^2SO^4.H^2O + D_C$,
l	» » » » »	$Li^2SO^4.H^2O + D_C + D_L$,
m	» » » » »	$(NH^4)^2SO^4 + D_C + D_L$.

Chacune des cinq substances solides a donc une surface de saturation; si on les combine deux à deux, il y a dix combinaisons possibles, mais seules les sept combinaisons citées ci-dessus (courbes de saturation) se présentent. Ainsi, à l'état stable il n'y a pas de solutions en équilibre avec $CuSO^4.5H^2O + (NH^4)^2SO^4$, ni avec $CuSO^4.5H^2O + D_L$, ni avec $Li^2SO^4.H^2O + (NH^4)^2SO^4$.

La courbe *lm*, qui représente des solutions saturées de D_C et D_L, aboutit d'une part au point *l*, où la solution est saturée en outre de Li^2SO^4. H^2O, d'autre part au point *m*, où elle est saturée en outre de $(NH^4)^2SO^4$, mais il n'y a pas de solution, saturée à la fois par les deux sels doubles et $CuSO^4.5H^2O$.

Si l'on part d'une solution aqueuse, saturée à la fois par $CuSO^4$. $5H^2O$ et $Li^2SO^4.H^2O$ (point *d*) et qu'on y ajoute $(NH^4)^2SO^4$, la solution change de composition suivant la courbe *dk*, jusqu'à ce qu'enfin

il se présente une troisième phase solide. La question se présente maintenant de savoir quelle est celle des deux substances solides ($CuSO^4 . 5\, H^2O$ et $Li^2SO^4 . H^2O$) qui se combine la première au sulfate d'ammonium pour former un sel double. Il résulte des déterminations que c'est le sel double D_C qui se sépare le premier. La solution a alors la composition indiquée par k et ne change pas aussi longtemps que les trois substances $CuSO^4 . 5\, H^2O$, $Li^2SO^4 . H^2O$ et D_C sont en présence. En continuant à ajouter $(NH^4)^2 SO^4$ on ne fait que transformer C_5 en D_C suivant la réaction:

$$(NH^4)^2SO^4 + CuSO^4 . 5\, H^2O + \text{solution } k = D_C + Li^2SO^4 . H^2O.$$

Finalement l'addition de $(NH^4)^2SO^4$ fera donc disparaître tout le $CuSO^4 . 5\, H^2O$, et il ne restera au fond que D_C et $Li^2SO^4 . H^2O$. Si alors on ajoute encore plus de sulfate d'ammonium, la solution recommence à changer de composition (suivant la courbe kl), jusqu'à ce qu'il se présente une nouvelle phase solide, savoir $Li^2SO^4 . (NH^4)^2SO^4$. La solution a alors la composition indiqué par l, et l'addition de $(NH^4)^2SO^4$ transforme $Li^2SO^4 . H^2O$ en D_L, suivant la réaction

$$(NH^4)^2SO^4 + Li^2SO^4 . H^2O + D_C = D_L + \text{solution } l.$$

Si maintenant tout le $Li^2SO^4 . H^2O$ a disparu, il ne reste plus que les deux sels doubles D_C et D_L, de sorte qu'en continuant à ajouter $(NH^4)^2SO^4$ la solution se modifie suivant la courbe lm, de l vers m. Lorsqu'elle a atteint la composition représentée par m, l'addition de $(NH^4)^2SO^4$ n'a plus d'influence, et ce sel reste indissous, de sorte que D_C, D_L et $(NH^4)^2SO^4$ coexistent comme phases solides.

Ainsi donc, par addition de sulfate d'ammonium, nous avons fait parcourir à la solution d les courbes dk, kl et lm, et nous avons transformé $CuSO^4 . 5\, H^2O$ et $Li^2SO^4 . H^2O$ en D_C et D_L.

Menons à présent un plan par le côté EL et le point D_C; on voit aisément par la fig. 5 que ce plan coupe les surfaces de saturation de $Li^2SO^4 . H^2O$ et du sel double D_C. Il s'ensuit que les trois substances eau, Li^2SO^4 et D_C se comportent comme trois composants d'un système ternaire. On a notamment des solutions saturées de $Li^2SO^4 . H^2O$ et d'autres saturées de D_C; les premières sont représentées par l'intersection du plan avec la surface $bdkle$, les secondes par l'intersection avec la surface $hklmg$; le point d'intersection du plan avec la courbe kl fait connaître la solution saturée à la fois de $Li^2SO^4 . H^2O$ et D_C.

Les trois substances: eau, $CuSO^4$ et D_L se comportent d'autre façon; celles-ci ne forment pas un système ternaire. En effet, si l'on mène un plan par le côté EC et le point D_L, ce plan coupe trois surfaces de saturation. Il y a donc toute une série de solutions saturées de $CuSO^4 . 5\,H^2O$, une seconde série de solutions saturées de D_C et une troisième saturée de D_L; toutes ces solutions contiennent $(NH^4)^2SO^4$ et Li^2SO^4 dans un même rapport, notamment celui dans lequel ces substances existent dans le sel double D_L. L'isotherme se compose donc de trois branches; l'une donne les solutions saturées de $CuSO^4 . 5\,H^2O$, la suivante les solutions saturées de $Li^2SO^4 . (NH^4)^2SO^4$ et la troisième celles saturées de $CuSO^4 . (NH^4)^2SO^4 . 6\,H^2O$. Mais ce dernier sel double ne saurait être constitué par les trois composantes: eau, $CuSO^4$ et $Li^2SO^4 . (NH^4)^2SO^4$, parce que le sel double $Li^2SO^4 . (NH^4)^2SO^4$ se décompose, de sorte que ce sel n'est plus un composant d'un système ternaire, mais le système est constitué par quatre composants. J'y reviendrai dans la suite.

On peut encore mener un plan par les trois points E, D_L et D_C; les trois substances: eau, D_L et D_C se comportent alors comme un système à trois composantes. Cela résulte du fait que le plan ED_LD_C ne coupe que les surfaces de saturation de D_L et D_C. L'une des courbes d'intersection représente les solutions saturées de D_L, l'autre les solutions saturées de D_C et leur point d'intersection la solution saturée à la fois par D_L et D_C.

La situation des courbes et points de saturation peut être aisément indiquée au moyen du tableau 11, qui ne donne pas seulement les résultats des analyses des solutions, mais encore des restes respectifs.

Il y a encore un point de la surface de saturation D_C qui a été déterminé; la solution a pour composition: 4,61 °/₀ $CuSO^4$, 13,79 °/₀ $(NH^4)^2SO^4$ et 6,91 °/₀ Li^2SO^4; le reste correspondant: 34,15 °/₀ $CuSO^4$, 30,10 °/₀ $(NH^4)^2SO^4$ et 0,71 °/₀ Li^2SO^4. Si l'on mène une droite de conjugaison par la solution et le reste, on reconnaît que cette droite contient le point représentatif du sel double D_C.

Tableau 11.

Compositions en poids à 30°

Point	de la solution % $CuSO^4$	% $(NH^4)^2SO^4$	% Li^2SO^4	du reste % $CuSO^4$	% $(NH^4)^2SO^4$	% Li^2SO^4	Courbe de saturation
d	10.05	0	20.55	32.14	0	23.6	
	10.35	2.60	19.43	28.25	0.68	34.36	*dk*
k	10.68	5.14	18.08	22.11	4.01	37.09	
e	0	12.46	21.88	0	19.38	48.53	
	1.17	12.63	21.06	0.42	26.05	44.89	*el*
l	2.51	12.56	20.51	5.25	20.58	45.70	
f	0	39.55	6.59	0	71.94	7.23	*fm*
m	0.37	39.98	6.18	8.94	59.56	12.74	
g	0.49	43.29	0	21.58	49.32	0	
	0.21	42.28	2.18	3.82	60.85	1.06	*gm*
m	0.37	39.98	6.18	8.94	59.56	12.74	
h	20.53	2.79	0	42.74	18.26	0	
	17.58	5.70	5.19	44.68	14.73	0.73	*hk*
	14.66	5.42	10.10	45.57	15.34	1.34	
k	10.68	5.14	18.08	22.11	4.01	37.09	
k	10.68	5.14	18.08	22.11	4.01	37.09	
	7.98	6.31	19.66	18.55	16.06	31.08	*kl*
	4.99	8.49	19.74	18.01	17.32	28.34	
l	2.51	12.56	20.51	5.25	20.58	45.70	
m	0.37	39.98	6.18	8.94	59.56	12.74	
	0.67	29.97	10.27	14.64	40.98	19.94	*ml*
	1.25	20.28	15.13	15.98	35.77	17.99	
l	2.51	12.56	20.51	5.25	20.58	45.70	

Nous avons traité ci-dessus deux projections de la représentation dans l'espace; on pourrait évidemment en considérer beaucoup d'autres. On pourrait p. ex. imaginer dans la fig. 5 un plan, mené par le côté *LN* et perpendiculairement au triangle *CLN*. Si l'on projette maintenant normalement à ce plan et que l'on choisisse comme plan de projection la face *ELN*, on obtient une figure rendant encore une fois la représentation dans l'espace d'une façon tout à fait différente mais tout aussi compréhensible.

La projection est toute entière dans un triangle équilatéral, dont les

sommets sont E, L et N; le point C tombe au milieu du côté LN.

Si une phase contient e % d'eau, l % Li^2SO^4, n % $(NH^4)^2SO^4$ et c % $CuSO^4$, sa projection sur le triangle ELN représente une phase contenant e % d'eau, $l + \frac{1}{2}c$ % Li^2SO^4 et $n + \frac{1}{2}c$ % $CuSO^4$. De sorte que, si la composition d'une phase quaternaire est connue, sa projection est facile à indiquer. J'abandonne le tracé de la projection au lecteur.

III. *Quelques déductions.*

J'ai fait connaître en 1893 [1]) une méthode de déduction graphique de propriétés de systèmes ternaires; dans la suite j'en ai fait de nombreuses applications. J'ai déjà montré qu'une méthode analogue peut être employée pour les systèmes quaternaires, mais son usage est souvent plus difficile et ne conduit au but que par de multiples constructions. Je me propose de l'appliquer maintenant à un exemple, notamment au système qui vient d'être traité: eau, $CuSO^4$, $(NH^4)^2SO^4$ et Li^2SO^4. Nous considérerons à cet effet la fig. 5 et nous avons à nous demander quelles sont les phases ou complexes de phases qui sont représentés par les divers points de l'espace.

Nous avons vu que la solution k peut être en équilibre avec L_1, C_5 et D_C; or, il est aisé de déduire que des points intérieurs au tétraèdre, ayant pour sommets k, L_1, C_5 et D_C, représentent un complexe $L_1 + C_5 + D_C +$ solution k, et que la proportion des composantes dans le mélange dépend de la situation du point. Si l'on prend un tétraèdre ayant comme sommets l, L_1, D_C et D_L, des points intérieurs à ce tétraèdre représentent des complexes $L_1 + D_C + D_L +$ solution l. A un pareil espace je donnerai le nom d'„espace à quatre phases". Comme les points de la courbe de saturation lk représentent des solutions, saturées à la fois par L_1 et D_C, nous relierons chaque point de lk à chacun des points L_1 et D_C. Comme lk est une courbe, nous engendrons ainsi deux surfaces coniques, savoir L_1lk et D_Clk. Nous considérons maintenant l'espace limité par les deux surfaces coniques L_1lk et D_Clk et les deux triangles kL_1C_5 et lL_1C_5; il est clair que chaque point de

[1]) *Zeitschr. f. physik. Chemie*, 11, 75, 1893.

cet espace est un complexe $L_1 + D_C +$ solution, où la solution est représentée par un point de la courbe *kl*.

Pour trouver la composition de cette solution, nous menons un plan par L, D_C et p; son point d'intersection avec la courbe de saturation *kl* représente la solution, et une simple construction fournit les rapports dans lesquels les trois phases sont mélangées.

Comme il y a sept courbes de saturation dans le système considéré, il y a aussi sept de ces espaces, que nous appellerons dans la suite des „espaces à trois phases".

Il y a en outre cinq espaces à deux phases, que l'on obtient comme suit. On mène p. ex. par C_5 une droite, que l'on déplace en l'appuyant successivement sur les courbes *ah*, *hk*, *kd* et *da*, de façon à engendrer une surface. L'espace enfermé entre cette surface et la surface de saturation *adkh* est un espace à deux phases, puisque tout point situé dans cet espace représente un complexe de C_4 et d'une solution de la surface de saturation C_5. Comme il y a dans la fig. 5 cinq surfaces de saturation, il est évident qu'il y a aussi cinq espaces à deux phases.

On trouve aisément sur la figure l'espace des solutions non saturées; les surfaces de saturation partagent l'espace du tétraèdre en deux portions; dans l'une d'elles se trouvent les espaces dont nous venons de parler; l'autre, placée du côté du sommet E, est l'espace des solutions non saturées.

Il est maintenant facile de trouver ce qui se passe lorsqu'on met en présence deux ou plusieurs substances. Il suffit de marquer le point représentatif du complexe de ces substances et d'examiner quel est celui des espaces ci-dessus dans lequel il est situé. S'il se trouve p. ex. dans l'espace des deux phases $D_C hklmg$, il se forme $D_C +$ une solution de la surface de saturation *hklmg*; s'il se trouve dans l'espace à trois phases $D_C\, D_L lm$, il se forme $D_C + D_L +$ une solution de la courbe de saturation *lm*; et s'il se trouve dans l'espace à quatre phases $D_C\, D_L L_1 l$, il se forme $C_5 + D_C + L_1 +$ solution k.

La question est donc facile à résoudre; elle exige cependant que l'on connaisse la situation des divers espaces, et que l'on puisse établir dans lequel de ces espaces se trouve le point représentatif du complexe.

Comme une construction dans l'espace est difficile à effectuer, nous nous servirons de deux projections; les projections que l'on choisit à cet effet n'importent guère; mais on opère le plus facilement de la façon suivante.

Nous prenons un tétraèdre rectangle en E, de façon que trois arêtes et trois faces s'entrecoupent perpendiculairement. On projette maintenant les courbes et points de saturation sur deux faces perpendiculaires entr'elles, p. ex. sur ECN et ELN. A l'aide des tableaux du chapitre II le lecteur construira aisément ces projections. La représentation ainsi obtenue permet de répondre aux questions examinées rapidement dans ce chapitre II. Nous traiterons l'une d'elles un peu plus en détail.

Le système: *eau*—$CuSO^4 . 5\, H^2O$—$Li^2SO^4 . (NH^4)^2SO^4$.

Il s'agit maintenant d'appliquer la méthode esquissée ci-dessus à la résolution de la question suivante: quelles sont les phases solides et liquides qui se présentent, lorsqu'on met en présence, dans des proportions variables, de l'eau, $CuSO^4 . 5\, H^2O = C_5$ et $Li^2SO^4 . (NH^4)^2 SO^4 = D_L$. A cet effet nous menons un plan par les points E, C_5 et D_L de la représentation dans l'espace et nous déterminons son intersection avec les divers espaces, surfaces et courbes de la représentation dans l'espace. On obtient ainsi une figure comme la fig. 6. as, st et tq sont les courbes d'intersection de ce plan avec les surfaces de saturation de C_5, D_C et D_L; le point a fait connaître la solubilité de C_5, le point q celle de D_L dans l'eau pure.

Fig. 6.

En dehors des trois surfaces de saturation le plan coupe encore deux courbes de saturation, savoir hk en s et ml en t. Puis le plan coupe l'espace des solutions non-saturées $Eastq$ et trois espaces à deux phases, savoir C_5S, D_CS et D_LS; l'intersection avec le premier est C_5as, celles avec le second et le troisième sont $sk'l't$ et D_Ltq. Comme le point D_C n'est pas situé dans le plan, la section de l'espace D_CS ($sk'l't$) a une forme toute différente de celles des deux autres sections. Les points k' et l' sont les points d'intersection du plan avec les droites D_Ck et D_Cl de la représentation dans l'espace;

le point k' représente donc un complexe D_C + solution k et le point l' un complexe D_C + solution l, où le sel et la solution sont dans un rapport déterminé.

On trouve ensuite les intersections des espaces à trois phases $C_5 D_C S$, $L_1 D_C S$ et $D_C D_L S$; la première est représentée par $C_5 s k'$, la seconde par $r k l'$ et la troisième par $D_L l' l$. Le point r est le point d'intersection du plan avec la droite $L_1 D_C$ et représente donc un complexe de L_1 et D_C en proportion déterminée.

Enfin on trouve encore les intersections avec les espaces à quatre phases $C_5 D_C S$ solution k, $D_L D_C L_1$ solution l et $C_5 L_1 D_C D_L$; la première est représentée par $C_5 k' r$, la seconde par $D_L r l'$ et la troisième par $C_5 D_L r$. Pour plus de simplicité nous ne considérerons pas les intersections situées dans la région $C C_5 D_L$.

Supposons maintenant qu'on mette en présence, en proportions variables, de l'eau, $CuSO^4 . 5 H^2O$ et $Li^2SO^4 . (NH^4)^2SO^4$; d'après la situation du point représentatif du complexe les équilibres suivants peuvent se former: $C_5 + S$, $D_C + S$, $D_L + S$, $C_5 + D_C + S$, $D_C + L_1 + S$, $D_C + D_L + S$, $C_5 + D_C + L_1$ + solution k, $D_C + D_L + L_1$ + solution l ou $L_1 + C_5 + D_C + D_L$. On voit ainsi que par le mélange d'eau, de sulfate de cuivre et de sulfate double de lithium et d'ammonium on peut obtenir des équilibres fort différents.

Nous pouvons à présent résoudre facilement la question de savoir ce qui arrive, lorsqu'on ajoute le sel double $Li^2SO^4 . (NH^4)^2SO^4$ à une solution aqueuse saturée de $CuSO^4 . 5 H^2O$. Le point qui représente ce complexe parcourt alors la droite $a D_L$ de a vers D_L. Comme cette droite coupe les champs $C_5 S$, $C_5 D_C S$, $D_C S$, $D_C L_1 S$ et $D_C D_L L_1$ solution l, les circonstances suivantes vont se présenter.

Les phases solides qui se présentent successivement sont C_5, $C_5 + D_C$, D_C, $D_C + L_1$ et $D_C + L_1 + D_L$: le liquide parcourt d'abord la courbe as, puis une portion de la courbe hk de s vers k, mais sans atteindre ce dernier point; puis une courbe située sur la surface de saturation $hklmg$, partant d'un point de hk et aboutissant en un point de kl, et enfin la courbe kl depuis le dernier point jusqu'à l. Une fois que la solution a pris la composition indiquée par l, elle ne varie plus.

Dans le cas que nous venons de considérer, le liquide n'a pas atteint la composition indiquée par k; mais, si l'on part d'un complexe indiqué par un point au-dessus de a, on passe par k. Le complexe passe alors dans l'espace à quatre phases C_5 D_C L_1 solution k. La solution com-

mence de nouveau par suivre la courbe as, puis elle parcourt sk et enfin kl. Les phases solides que l'on rencontre sucessivement sont : C_5, $C_5 + D_C$, $C_5 + D_C + L_1$, $D_C + L_1$ et enfin $D_C + L_1 + D_L$.

Lorsque les phases solides coexistantes sont $C_5 + D_C + L_1$, la solution a la composition indiquée par le point k. Si $D_C + L_1 + D_L$ constituent les phases solides, la solution a la composition l.

Si l'on part d'une solution non saturée de $CuSO^4 . 5 H^2O$ et qu'on y ajoute D_L, les circonstances sont tout autres. Prenons une solution représentée par un point entre les deux points d'intersection du côté EC avec les droites D_Lf' et D_Lf. La solution ne devient saturée que lorsqu'elle pénètre dans le champ $skf'f$: alors il se sépare le sel double D_C et la solution parcourt une courbe, située sur la surface de saturation D_C, commençant en un point de la surface d'intersection et aboutissant entre l et t sur la courbe lm. Après quoi la solution ne change plus de composition : le sel double D_L que l'on ajoute encore ne se dissout plus et comme phases solides on a $D_C + D_L$.

Si la solution initiale est représentée par un point entre E et le point d'intersection de EC et D_Lf, les circonstances produites par l'addition de D_L sont très simples. La solution ne devient saturée que lorsque D_L ne se dissout plus; elle est alors représentée par un point de lq et ne change pas de composition.

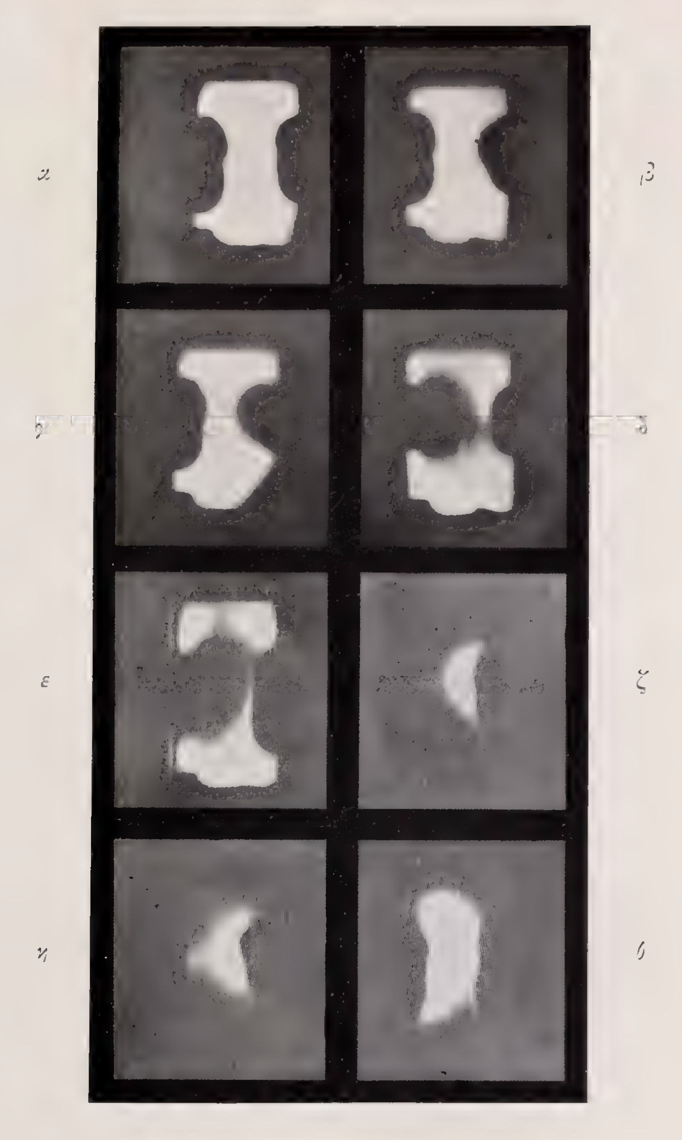
On déduit de la même façon ce qui arrive, lorsqu'on ajoute C_5 à des solutions différemment concentrées de D_L dans l'eau, ou lorsqu'on ajoute de l'eau à divers complexes de C_5 et D_L.

Jusqu'ici nous avons toujours considéré le plan mené par les points E, C_5 et D_L; mais il est évident que l'on pourrait résoudre d'une manière analogue bien d'autres problèmes. Si l'on voulait trouver p. ex. les équilibres qui se forment lorsqu'on met en présence de l'eau, du sulfate de lithium et du sulfate double de cuivre et d'ammonium, il suffirait de mener un plan par les points E, L_1 et D_C, de déterminer des intersections avec les courbes, surfaces et espaces et d'établir sur laquelle de ces intersections se trouve le point représentatif du mélange des trois substances E, L_1 et D_C.

Il est également très facile de déduire ce qui arrive, si l'on enlève de l'eau à une solution, à température et pression constantes. Il suffit alors de mener une droite par la solution et le point E, et d'examiner quels sont les surfaces et espaces qui sont coupés.

Je viens d'esquisser ici une méthode graphique de résolution des diverses questions, qui se présentent dans l'étude des équilibres quaternaires. Il y a évidemment une autre méthode encore, identique à la première quant au principe, mais essentiellement différente quant à l'exécution; c'est la méthode algébrique, que je traiterai à une autre occasion.

Leyde, laboratoire de chimie inorganique.



Gradients de densité dans la vapeur de sodium, montrés par le spectrohéliographe.

W. H. Julius. Etude spectrohéliographique des phénomènes de réfraction anomale.

PROGRAMME

DE LA

SOCIÉTÉ HOLLANDAISE DES SCIENCES

À HARLEM

POUR L'ANNÉE 1909.

La 157e assemblée générale de la Société Hollandaise eut lieu le 28 mai 1909. Son Altesse Royale le Prince des Pays Bas, duc de Mecklembourg, Protecteur de la Société, et 85 Directeurs et Membres y assistèrent.

En ouvrant la séance, le Président commémora en termes chaleureux l'heureuse journée du 30 avril 1909, où se réalisa l'espoir de toute une nation par la naissance de S. A. R. la Princesse Juliana, et exprima la gratitude des Directeurs et Membres pour l'intérêt que le Royal Protecteur ne cessait de porter aux travaux de la Société, intérêt dont témoignait de nouveau la présence de son Altesse.

Le Président communiqua ensuite qu'en souvenir de la naissance de S. A. R. la Princesse Juliana les Directeurs avaient décidé d'augmenter d'une dizaine le nombre des membres; une proposition à ce sujet serait faite dans la même séance, ainsi que les Membres l'avaient appris par la présentation des nouveaux candidats.

Après avoir commémoré les pertes que la société avait subies, dans le cours de l'année, par la mort du directeur A. K. P. F. L. van Hasselt, du membre national M. J. de Goeje et des membres étrangers H. Becquerel et E. Mascart, le Président souhaita la bienvenue aux directeurs MM. A. E. Kerkhoven et Jhr. L. T. Teixeira de Mattos et aux membres MM. H. Lovink et Dr. K. Schuh, qui assistaient pour la première fois à l'assemblée générale: puis il donna la parole au Secrétaire, pour faire la lecture du rapport suivant sur les travaux de la Société depuis la dernière réunion annuelle.

Altesse Royale, Monsieur le Président, Messieurs les Directeurs et Membres de la Société Hollandaise des Sciences!

Chargé pour la première fois d'émettre le rapport annuel de notre Société, je suis heureux de pouvoir rappeler le joyeux événement de la naissance de la fille de notre Protecteur, d'une Princesse qui nous est chère, non seulement comme rejeton de la vieille famille des Oranges, et non pas uniquement parce qu'elle est la Fille de Sa Majesté notre Reine, tant aimée et respectée, mais encore parce qu'elle est la Fille de Celui que depuis longtemps nous nommons *notre* Prince HENRI.

Personne n'a eu la faveur de n'avoir à mentionner que des événements agréables, même dans le court espace d'un an; tous nous regrettons que notre Secrétaire, que nous tenons en si haute estime, s'est vu forcé, à cause de son grand âge, de demander à être relevé d'une charge qu'il a remplie pendant 24 ans avec un dévouement exemplaire. Il serait superflu de chanter ses louanges dans cette assemblée.

Si j'ai osé accepter l'offre flatteuse qui me fut faite d'être son successeur et assumer une tâche que je ne saurai jamais remplir avec le même talent, c'est parce que M. le Prof. BOSSCHA m'a promis de m'aider de ses conseils, aussi longtemps que ses forces le lui permettraient.

Vous savez tous que MM. les Directeurs ont offert à notre BOSSCHA un dîner d'adieu, auquel S. A. R. ne prit pas seulement part, mais où il porta le premier toast en l'honneur du Secrétaire sortant, et vous n'ignorez pas sans doute que ce banquet a laissé à tous les participants les plus agréables souvenirs; d'autant plus qu'en prenant congé de notre BOSSCHA comme Secrétaire, nous pouvions le saluer sur le champ comme un des nos Directeurs.

Puisse-t-il en cette qualité consacrer encore longtemps ses forces à la prospérité de notre Société, et puisse-je profiter longtemps encore de l'appui dont j'ai tant besoin comme votre Secrétaire.

Parmi les Directeurs nous avons à déplorer la perte de M. VAN HASSELT, qui mourut le 10 octobre 1908.

Si notre Société perdit, comme notre Président l'a déjà rappelé, deux de ses membres étrangers, H. BECQUEREL et E. MASCART, il y a quelques jours encore je pouvais espérer que dans notre pays même nous n'aurions à déplorer la perte d'aucun membre.

Malheureusement, le sort en décida autrement.

MICHAEL JAN DE GOEJE est mort à Leyde le 17 mai 1909, à l'âge

de 72 ans; en lui non seulement notre Société perd un membre, mais la science en général perd un de ses fils les plus éminents.

Les travaux de la Société pendant l'année écoulée ont porté comme d'ordinaire sur trois publications: les *Œuvres complètes* de CHRISTIAAN HUYGENS, les *Mémoires* in 4° et les *Archives néerlandaises des sciences exactes et naturelles.*

Du tome XII des œuvres de HUYGENS, comprenant les divers travaux mathématiques des années 1652 et 53, arrangés par nos membres MM. KORTEWEG et SCHUH, onze feuilles sont déjà imprimées, et la traduction de l'ouvrage „De Circuli Magnitudine" est déjà prête à être mise sous presse.

La composition de notre Commission HUYGENS: VAN DE SANDE BAKHUYZEN pour l'astronomie, BOSSCHA pour la mécanique, KORTEWEG et SCHUH pour les mathématiques, LORENTZ et ZEEMAN pour l'optique, nous offre la plus sûre garantie que la publication de ces œuvres sera menée à bonne fin.

Du Journal de BEEKMAN, destiné aux mémoires, la première copie est déjà prête et entre les mains de M. DE WAARD à La Haye, pour être comparée avec le texte original.

De la réponse, couronnée par la Société, que M. H. L. VAN GERTH VAN WIJK donna à la question de concours relative à un Dictionnaire de noms de plantes en latin et trois ou plusieurs langues modernes. 704 pages in 4° sont déjà imprimées, de sorte qu'on en est à la lettre *K*. Si en ce moment l'ouvrage est déjà vaste, il le deviendra bien plus encore lorsque l'auteur aura formé, comme il l'a promis, un régistre détaillé, par lequel il sera possible de trouver, non seulement par la recherche du nom latin le nom de la plante dans chacune des trois langues mondiales, conformément au premier projet, mais encore inversement le nom latin par la recherche du nom allemand, anglais ou français.

Il va de soi que par là l'ouvrage aura une bien plus grande valeur, mais sa publication deviendra évidemment bien plus coûteuse.

Aussi, considérant qu'un petit nombre seulement de Directeurs et Membres tiendront à posséder cet ouvrage fort spécial, les Directeurs, pour réduire autant que possible les frais d'édition, ont décidé de le considérer comme une des publications spéciales de la Société et de le mettre en vente avec cette condition, que les Directeurs et Membres, qui en désireront faire l'acquisition, pourront se le procurer pour la

moitié du prix de vente. En outre des exemplaires gratuits ne seront offerts qu' aux Sociétés qui, de par leur genre de travaux, pourront être considérées comme ayant intérêt à les posséder.

Les *Archives Neerlandaises* ont paru comme d'ordinaire. Bien que le nombre des mémoires présentés aille sans cesse croissant et que nous puissions prétendre, sans crainte d'exagération, que l'ouvrage jouit d'une excellente réputation, grâce au concours de tant d'hommes éminents, le nombre des abonnés reste faible.

Nous devons en chercher la cause, sans aucun doute, dans le grand nombre d'exemplaires gratuits que nous offrons à diverses Sociétés et à divers savants.

Les Directeurs croient cependant qu'il serait possible de voir augmenter le nombre des abonnés en séparant dorénavant les Archives en deux séries, l'une comprenant exclusivement les sciences exactes, l'autre uniquement les sciences naturelles; de façon que l'abonnement puisse porter séparément sur chacune des deux séries. Un essai en ce sens sera fait l'année prochaine; mais tous ceux qui jusqu'ici reçurent la publication gratuitement, recevront dorénavant les deux séries des Archives, à moins qu'ils ne manifestent le désir de ne recevoir qu'une des deux.

Enfin, je ne puis pas oublier de rappeler que M. le Dr. J. SASSE, à Sloterdijk, continue à travailler sans relâche à la bibliographie relative à l'ethnologie de notre patrie, qu'il fut chargé de réunir l'année dernière.

Après avoir adressé des remerciements au Secrétaire, le Président donna la parole à M. le Prof. BOSSCHA, qui désirait céder à la Société le modèle du monument HUYGENS, que les Directeurs lui avaient offert et qui avait été placé dans le jardin de la Société, ainsi qu'il en avait exprimé le désir.

M. BOSSCHA prononça le discours suivant:

Altesse Royale,

Monsieur le Président,

Messieurs.

Un modeste citoyen de La Haye, en qui l'humble tâche d'un professeur de physique à une école moyenne n'avait pu étouffer l'enthousiasme pour la science préférée, ni pour la gloire de son pays, s'est fait connaître par un acte trop rare en Hollande. Il a voulu qu' après sa mort toute sa fortune servît à un double but: à un hommage public à CHRISTIAAN HUYGENS, le physicien hollandais, qui depuis plus de deux siècles

occupe la première place dans l'histoire de la science néerlandaise; en second lieu à l'appui financier de recherches scientifiques. A cet effet il légua tout ce qu'il possédait à la Société Hollandaise des Sciences, à l'exception de quelques petits legs et de deux autres, plus considérables, l'un de *f* 10.000 à la même Société et un de *f* 20.000 à la Royal Institution à Londres. Le legs à la Société Hollandaise contenait la clause que la Société emploierait les *f* 10.000 pour l'édification d'une statue de CHRISTIAAN HUYGENS, dans un des quartiers principaux de la résidence, indiqué par le légataire. Le testament ordonnait que, dans le cas où le Conseil communal de La Haye refuserait la statue de CHRISTIAAN HUYGENS exécutée sous les auspices des Directeurs, la Société Hollandaise continuerait à administrer sous le nom de fondation BLEEKRODE la somme qui lui était attribuée, et emploierait les revenus à quelque but scientifique, choisi par les Directeurs, qui en feraient connaître l'emploi chaque année dans l'assemblée générale.

Toutes ces dispositions étaient faites sous la charge d'usufruit au profit de sa sœur, et, pour ce qui regarde le legs à la Royal Institution, également au profit de son frère.

Ceux qui ont connu de près le Dr. BLEEKRODE et son œuvre retrouvent dans ces dispositions l'expression des qualités caractéristiques de cœur et d'esprit qu'il tenait de ses ancêtres. BLEEKRODE était un homme d'une grande vivacité d'opinion et d'une volonté ferme; il supputait avec une sagacité toute particulière les chances et les moyens d'atteindre le but qu'il se proposait. Ces qualités furent éminemment profitables à la tâche à laquelle il consacrait sa vie, en premier lieu à son enseignement, non seulement à l'école même mais encore au dehors. Se vouant à l'étude de la nature, en particulier de la physique, il suppléait à la faiblesse des moyens de l'institut auquel il était attaché par un rare esprit pratique d'expérimentation et par une persévérance que les difficultés excitaient plutôt qu'ils ne la décourageaient, et qui ne reculait même pas devant des sacrifices de moyens personnels. C'est ainsi qu'il en vint bientôt à imaginer des expériences et des appareils qui, destinés en premier lieu à son enseignement, avaient une véritable valeur scientifique et furent décrits comme tels dans des publications périodiques. Un appareil éminemment bien approprié à la démonstration des lois de la pression de la vapeur d'eau, de l'action d'un jet de vapeur et du fonctionnement de l'injecteur Giffard, fut immédiatement accueilli par POGGENDORFF dans ses *Annales*, et ce savant éditeur du *Biografisches*

Wörterbuch bien connu renchérit même sur les intentions du constructeur, en élevant au rang d'invention ce qui n'avait été imaginé que comme appareil de démonstration.

Bientôt BLEEKRODE devint un exemple remarquable de ce qu'un professeur peut produire en fait de recherches scientifiques originales avec les moyens d'une école moyenne. C'étaient surtout les nouvelles inventions, témoignant d'une ingéniosité toute particulière et susceptibles d'applications pratiques, qui l'attiraient. Dès que la rumeur lui en était parvenue, il n'avait pas de repos avant de se l'être assimilée et d'avoir tâché d'y apporter quelque perfectionnement. Lorsque les machines électriques à influence firent leur apparition, il en construisit une dont les plateaux de verre étaient avantageusement remplacés par des disques d'ébonite; lorsque les recherches d'ANDREWS sur l'état critique de l'anhydride carbonique liquide eurent attiré l'attention sur les gaz liquéfiés, il se mit à l'œuvre pour liquéfier toutes espèces de gaz, et il entreprit sur eux deux genres de recherches: il détermina d'abord leur pouvoir réfringent et construisit dans ce but avec succès des appareils de son invention, dont la réalisation devait sembler problématique à plus d'un physicien, ensuite il étudia leur conductibilité électrique.

Lorsque ces dernières recherches le mirent dans la nécessité d'employer des courants plus forts que ceux que ses moyens lui permettaient d'obtenir, il n'hésita pas à invoquer l'aide de WARREN DE LA RUE, le riche et célèbre fabricant de papier de Londres, dont les sympathies étaient acquises à ceux qui, comme lui, ne reculaient pas devant des difficultés expérimentales. Dans son magnifique laboratoire DE LA RUE mit à la disposition de BLEEKRODE sa batterie de plus de 8000 piles au chlorure d'argent et il prit lui-même part aux expériences. Dès que les premiers détails de la surprenante méthode de télégraphie sans fil, imaginée par MARCONI, furent connus, BLEEKRODE tenta de l'imiter, et de degré en degré, grâce à ses incessants efforts, il finit par établir un service radiographique régulier entre la terre ferme et le bateau-phare au large de l'embouchure de la Meuse; à lui revient donc la gloire d'avoir transmis, avec ses propres appareils, le premier véritable radiogramme dans notre pays.

Une telle prédilection pour les travaux expérimentaux, activée par le désir de voir que la Hollande ne le cédât en rien sur ce point aux autres nations, développa en lui une profonde admiration pour CHRISTIAAN HUYGENS, le physicien qui, par des moyens relativement simples,

transforma les grossières et très imparfaites horloges, dans lesquelles le balancier horizontal était projeté alternativement d'un côté et de l'autre par des chocs successifs, en des horloges à pendule, qui mesuraient le temps suivant un principe tout nouveau, avec une précision qui de nos jours n'est pas encore dépassée; et qui bientôt, remplaçant la force de la pesanteur par la force élastique d'un ressort en spirale, réussit à appliquer le même principe aux chronomètres de poche. Il honorait en CHRISTIAAN HUYGENS le savant qui, avec une patience et une persévérance sans bornes, construisit lui-même les meilleures lunettes de son temps, qui adapta la machine pneumatique aux exigences pratiques de l'art d'expérimentation, accrut la sensibilité du baromètre par l'adjonction du contrôleur, et réalisa le tour de force de démêler les lois si compliquées de la double réfraction du spath d'Islande, une des bases de sa théorie de sa lumière, sans autres moyens qu'une feuille de papier, un crayon et une règle divisée. La nature zélatrice, qui poussa continuellement BLEEKRODE à propager par des conférences populaires les nouvelles inventions, son vif sentiment national et son admiration pour HUYGENS, contribuèrent à exciter en lui l'enthousiasme pour l'œuvre importante que la Société Hollandaise des Sciences avait entreprise en publiant les œuvres complètes de HUYGENS. Et l'on peut bien considérer comme une conséquence naturelle de ses penchants, qu'il sentit germer en lui le désir de faire à son tour quelque chose pour rendre populaire le nom d'HUYGENS et pour faire apprécier ce que le génie d'expérimentation peut contribuer au développement de nos connaissances de la nature et au progrès matériel de la vie humaine.

Les mérites de BLEEKRODE furent reconnus par sa nomination comme membre de la Société Batave de philosophie expérimentale à Rotterdam, de la Société provinciale des Sciences et des Arts à Utrecht, de la Société Hollandaise des Sciences à Harlem, et de la Britisch Institution à Londres. C'est surtout à ces deux dernières nominations qu'il attachait beaucoup de prix; à celle de Harlem à cause de la satisfaction que lui procurait, comme je le disais, l'édition de HUYGENS, à celle de Londres, parce que la Royal Institution était le siège des célèbres travaux de DAVY, FARADAY et TYNDALL, empreints du génie qu'il estimait le plus. Le Gouvernement Hollandais avait recompensé ses services en matière de radiographie en le nommant chevalier de l'ordre d'Orange-Nassau; toutefois, en dehors de l'intérêt que lui portaient quelques habitants éclairés et hauts placés de La Haye, ses concitoyens n'appréciaient guère

à leur juste valeur ses mérites scientifiques. Ses conférences, bien que relevées çà et là par une pointe d'esprit, étaient peu soignées au point de vue littéraire; une représentation claire et précise des faits naturels restait pour lui ce qu'il y avait de principal Il était ennemi des formes poétiques, qui souvent enveloppent d'un voile des vérités positives. Un physicien comme lui, fervent admirateur de CHRISTIAAN, devait certainement souffrir de voir, lorsque le nom de HUYGENS était prononcé dans son entourage, que le plus souvent on connaissait bien CONSTANTIN, le poète des *Korenbloemen*, mais non le célèbre CHRISTIAAN, ni son fidèle compagnon, le jeune CONSTANTIN.

Rempli de ces sentiments, il se confia au Secrétaire de la Société Hollandaise, pour lui apprendre que probablement il disposerait un jour du capital d'une personne, qui désirait éclairer le public de La Haye en dédiant un monument commémoratif à CHRISTIAAN. Il lui demanda si la Societé Hollandaise voudrait s'en charger. A la question du Secrétaire s'il ne considérait pas comme suffisante l'édition des œuvres de HUYGENS, qui avait été tant appréciée comme le meilleur moyen de perpétuer le souvenir du grand savant, il répondit que la personne en question désirait qu'un monument plus *matéri-l* fît connaître les mérites de CHRISTIAAN même a un public ignorant. Il revint plus d'une fois sur ce thème, jusqu' à ce qu'enfin en 1904 il alla trouver le Secrétaire lors de sa villégiature en Gueldre, et lui déclara qu'il était lui-même la personne qui désirait léguer à la Société les moyens pour réaliser son projet. Le Secrétaire ne pouvait évidemment pas douter de la bonne volonté des Directeurs, et c'est ainsi que, un mois plus tard, BLEEKRODE consigna dans son testament les dispositions bien plus étendues encore, dont je viens de parler, et par lesquelles il attribua non seulement à la Société un legs amplement suffisant pour fonder un beau monument en l'honneur de CHRISTIAAN HUYGENS, mais institua de plus, à part un legs considérable à la Royal Institution et quelques autres de moindre importance, la même Société unique héritier de sa fortune pour la consacrer à des travaux scientifiques.

Ces détails prouvent bien que BLEEKRODE désirait surtout que l'exécution du monument, ou de la statue comme il l'appelle dans son testament, fût confiée à des connaisseurs de HUYGENS. Il n'avait pas d'autre but en chargeant de cette tâche la Société Hollandaise des Sciences. Il préférait plutôt courir le risque de ne pas voir se réaliser son rêve. Car, si le Conseil communal de La Haye avait eu à décider comment et par

qui le monument serait construit, il eût été superflu de faire des dispositions spéciales en prévision du cas invraisemblable où le Conseil refuserait d'accepter un monument à son choix, d'une valeur de ƒ 10.000.

D'ailleurs un conseil communal n'est pas précisément le corps qui puisse être considéré en premier lieu comme appelé à déterminer sous quelle forme une statue doit exprimer l'hommage à rendre à un grand savant, qui a exercé au dix-septième siècle sur la physique, les mathématiques et l'astronomie une influence qui se ferait sentir pendant bien des siècles encore, qui fut le fondateur de lois très importantes de la mécanique, dont le génie expérimental et le coup d'oeil mathématique donnèrent à l'homme le moyen de bien employer sa courte existence et au physicien celui de mesurer avec précision un des facteurs les plus importants de tout phénomène naturel.

Dans le choix des membres d'un conseil communal l'électeur est guidé par des considérations différentes de celle de la plus grande aptitude à décider quelle doit être la forme d'une statue de CHRISTIAAN HUYGENS.

BLEEKRODE pouvait être assuré que les Directeurs de la Société Hollandaise des Sciences seraient assez éclairés pour confier l'exécution du monument à un artiste éminemment capable de satisfaire aux conditions, que le donateur désirait voir réalisées en tout premier lieu, savoir que la statue qui représenterait CHRISTIAAN HUYGENS fût à la fois imposante et suggestive.

Les Directeurs ont prouvé qu'ils méritaient cette confiance, en s'adressant à l'architecte le plus renommé de la Hollande. Et le Dr. CUYPERS de son côté s'est montré à la hauteur de sa tâche, en ne négligeant aucun moyen pour s'inspirer de l'esprit de CHRISTIAAN HUYGENS et du caractère particulier de son œuvre.

Il avait compris dès le début que la statue de CHRISTIAAN HUYGENS, dont la vie entière n'était qu'une succession d'inventions brillantes, fruit d'un travail spirituel incessant et intense, ne devait pas être une simple figure, qui en aucune façon ne pourrait exprimer plus que l'apparence matérielle d'un homme à un moment donné de sa vie.

C'est ainsi que l'on vit surgir comme fond, sur lequel se détache l'image d'HUYGENS, une colonne érigée en l'honneur de ses œuvres, s'élevant en lignes sobres et portant les statuettes des quatre philosophes anciens: HIPPARQUE, EUCLIDE, ARCHIMÈDE et ALHAZEN, que par son éducation classique HUYGENS honorait comme ses maîtres et sur les

travaux desquels il basait ses propres travaux. Trois des faces de cette colonne représentent en tableaux les moments les plus caractéristiques de la vie scientifique de HUYGENS, notamment ceux que les recherches historiques les plus récentes ont fait voir sous un jour nouveau, sur la foi de documents irréfutables: ses occupations à l'Académie française et son invention de la machine à poudre représentées par la visite de COLBERT au laboratoire de la rue Vivienne; son influence sur l'œuvre de NEWTON, figurée par sa présentation du grand Réformateur de l'Astronomie au roi Guillaume III; et ses immortels travaux en optique et en mécanique illustrées par un tableau emprunté à un ouvrage de HUYGENS lui-même. Le couronnement de la colonne, l'armillaire porté par les ailes d'un groupe de génies, exprime symboliquement que l'œuvre de HUYGENS peut contribuer. comme il en avait lui-même la conviction, à élever l'esprit humain à une philosophie plus noble que celle que nous inspire notre existence terrestre. [1])

La statue proprement dite n'est pas moins suggestive. Elle représente HUYGENS dans une attitude de repos, reproduisant fidèlement un portrait que nous a laissé un compatriote de HUYGENS. l'artiste EDELINCK, qui nous le montre comme voulant consulter un de ses journaux, ces monuments remarquables de l'activité de toute sa vie, les meilleurs témoignages de son travail assidu, de son génie et de sa puissante intelligence. Ce fut dans ces journaux qu'il enregistrait ses calculs, les premières ébauches de ses inventions et de ses mémoires; il leur confia des idées qu'à son époque il ne croyait pas encore pouvoir exprimer ouvertement, mais qui de nos jours ont été reconnues exactes. C'est ainsi qu'en décrivant sa machine à poudre, le premier des moteurs à explosion. qui actuellement jouent un rôle si considérable, et le précurseur des machines à vapeur, il fit cette observation remarquable: „Dans cette découverte „la légèreté est jointe à la force. Cette dernière particularité est très „importante et conduira à inventer par ce moyen de nouvelles espèces „de véhicules, aussi bien sur l'eau que sur terre, et bien que cela paraisse „absurde, il ne me paraît pas impossible qu'on puisse en imaginer pour „traverser l'air, car le grand obstacle à l'art de voler a été jusqu'ici la „difficulté de construire des machines très légères, capables de produire

[1]) Voir les planches, dont l'une contient la photographie du monument entier. l'autre celles des quatre faces, sous lesquelles on a imprimé les inscriptions qu'elles portent en latin.

„un mouvement très puissant. Mais je reconnais qu'il faudrait encore „beaucoup de connaissances et d'inventions pour réussir dans une pa-„reille entreprise." En effet, c'est une somme considérable de connaissances et d'inventions, qu'a vu naître la période écoulée de HUYGENS à ZEPPELIN et WRIGHT.

Dans les journaux de HUYGENS sont enfouis les trésors qui éveillèrent dans le grand LEIBNIZ, à la nouvelle de la mort de HUYGENS, le désir de publier tous les manuscrits laissés par son maître.

L'éventualité prévue par BLEEKRODE est devenue un fait historique. Le modèle conçu par le Dr. CUYPERS et offert par les Directeurs, accepté avec enthousiasme par le bourgmestre et les échevins de La Haye et destiné à être placé à l'endroit choisi par le donateur, a été refusé par le Conseil.

Ce n'est pas ici le lieu de retracer les détails peu réjouissants des négociations entre le Conseil communal de la Haye et les Directeurs de notre Société. On en trouvera un aperçu dans l'annexe au Programme hollandais de la Société pour 1909, où paraîtra également un mémoire, exposant les idées fondamentales du monument.

Je ne citerai ici qu'un seul détail, parce qu'il montre bien dans quelles erreurs on serait tombé, si l'on avait laissé le soin de fixer la forme du monument commémoratif à des personnes qui ne connaissent pas HUYGENS et ne se font pas une idée exacte de la nature des sciences naturelles.

Après que l'on se fut vainement efforcé de faire admettre ce paradoxe, qu'une statue cesse d'être une statue lorsqu'elle fait partie d'un monument, afin de pouvoir prétendre que pour cette raison le projet CUYPERS ne répondait pas à la volonté du testateur, — une assertion pour laquelle on alla même jusqu'à invoquer l'autorité de deux notaires innomés, — la Commission, dont l'avis fut suivi par le Conseil, posa comme règle devant guider le choix de la forme du monument, que „CHRISTIAAN „HUYGENS, qui *dominait* les sciences au culte desquelles se consacrait la „Société Hollandaise à Harlem, devait être représenté comme *dominateur*: „son image devait *dominer* le monument et non être dominée par elle."

Or, rien certes n'est moins conforme au sentiment qu' éprouve le physicien dans ses études, que l'idée qu'il pourrait dominer la nature ou sa science; au contraire, plus il l'approfondit, plus il embrasse, plus il se sent humble devant l'immensité de l'inconnu.

Bien antipathique serait celui qui voudrait passer pour un savant sérieux et se poserait néanmoins en dominateur. Ce qui est bien certain c'est que nul n'avait une telle prétention plus en horreur que CHRISTIAAN HUYGENS même, l'auteur du *Cosmotheoros*, qui tâcha de démontrer l'infériorité de l'habitant de la terre dans le système solaire par la possibilité de l'existence d'êtres vivants sur d'autres planètes, et l'insignifiance du système solaire dans l'univers en essayant de mesurer et d'exprimer d'une façon intelligible l'énorme distance de l'étoile Sirius au soleil.

Mais on n'a pas même besoin de renvoyer à ses travaux pour montrer l'absurdité d'une représentation de HUYGENS comme dominateur. Ce que nous savons de sa nature physique et morale, de la faiblesse de sa constitution et de sa modestie si louée par ses contemporains, suffit à la rendre impossible. Faire de cet homme si souvent souffrant, de cet esprit subtil une statue, s'imposant par la structure massive de sa figure serait une monstruosité intolérable, une violation de la vérité.

Nul ne ressentit plus profondément ce que le refus de l'œuvre de CUYPERS avait d'outrageant et d'injuste que celui qui avait eu le grand honneur de fournir à l'éminent artiste les données que celui-ci jugeait nécessaires à sa composition, qui avait assisté à la formation du monument, fruit d'études consciencieuses et de profondes réflexions, mûri par le désir constant de réaliser ce qu'il y a de meilleur, condition nécessaire pour tout art sérieux. Il dut reconnaître que le projet était la réalisation en pierre et en métal, résumant des qualités les plus caractéristiques de CHRISTIAAN HUYGENS et de son œuvre; il ne pouvait qu'admirer l'objectivité souveraine de l'artiste octogénaire, brillant par tant de monuments d'une toute autre tendance et par conséquent aussi d'une toute autre expression, et créant maintenant une image aussi pure d'un physicien.

Les Directeurs de la Société Hollandaise, connaissant les sentiments du Secrétaire sortant, ont pensé avec raison qu'ils ne pouvaient pas lui fournir une preuve plus éloquente de leur estime, pas de plus noble satisfaction pour la douleur que lui causait cette injustice, la plus grande douleur que l'on puisse éprouver à la fin de sa tâche, qu'en réalisant néanmoins le monument de CHRISTIAAN HUYGENS, d'après le projet de CUYPERS mais à une échelle réduite, et en l'offrant au Secrétaire avec permission de le placer où bon lui semblerait.

La place fut vite trouvée. Où pouvait-on mieux satisfaire au vœu de Bleekrode, après ce refus, que sur le terrain même de la Société qu'il avait honorée d'une si louable confiance? Où l'image de Huygens pouvait-elle trouver plus de vénération qu'au sein même du cercle qui, en publiant ses œuvres, lui avait érigé un monument spirituel impérissable. Huygens même, s'il avait été témoin de la lutte soutenue en son honneur, n'aurait-il pas indiqué cette place et, se souvenant de maint avis de ses classiques vénérés, n'aurait-il pas préféré être honoré par quelques fidèles dans ce modeste coin, plutôt que d'être exposé publiquement à la foule des profanes.

Il me reste à exprimer ma profonde gratitude aux Directeurs pour leurs dispositions. Que le monument reste confié à leur garde, comme c'est à leur garde qu'est confié l'honneur de la Société, qui ne saurait tolérer qu'une décision des Directeurs, prise conformément à l'avis des conseillers qu'ils avaient choisis, cédât devant le „civium ardor prava jubentium".

J'ai dit.

Ce discours fut écouté attentivement par toute l'assemblée, qui manifesta par de longs applaudissements sa pleine approbation.

Le Président invita ensuite S. A. R. le Prince des Pays-Bas, ainsi que les Directeurs et Membres, à visiter le monument, au jardin de la Société où se trouvait déjà une délégation du cercle d'étudiants de Leyde „Christiaan Huygens". Après que M. le Prof. Bosscha eut dévoilé la statue, MM. Massink et van Hoorn, président et secrétaire de ce cercle, s'avancèrent et déposèrent au nom de leur société une couronne de lauriers aux pieds de Christiaan Huygens; puis M. Massink, dans un discours bien prononcé, exposa les motifs qui avaient conduit les étudiants de Leyde à rendre cet hommage. Après que le Président eut remercié la Commission de Leyde au nom de notre Société, MM. Massink et van Hoorn eurent l'honneur d'être présentés à S. A. R.

Après l'examen du monument, qui suscita l'admiration générale dont le Président se fit l'interprète le soir dans son allocution au Dr. Cuypers, l'assemblée se rendit de nouveau dans la salle rouge, pour prêter son attention à l'intéressante conférence de M. le Prof. Martin sur „les tremblements de terre dans leurs rapports avec l'orogénie".

Puis on posa les nouvelles questions de concours, que l'on trouvera ci-dessous, et l'on passa à la nomination de 11 membres nationaux et de 2 membres étrangers.

Comme membres nationaux furent nommés MM. Dr. C. WINKLER et Dr. R. SISSINGH, professeurs à Amsterdam, Dr. P. ZEEMAN et Dr. TH. BUSSEMAKER, professeurs à Leyde, Dr. A. A. NIJLAND et Dr. J. J. A. MULLER, professeurs à Utrecht, Dr. G. HEYMANS, professeur à Groningue, Dr. G. A. T. MOLENGRAAFF, professeur à Delft, C. W. J. WESTERMAN, médecin à Harlem, G. F. TYDEMAN, capitaine de marine, temporairement à Batavia, et H. L. GERTH VAN WIJK, professeur à Middelbourg; comme membres étrangers MM. Dr. FRANCIS DARWIN à Cambridge et Dr. E. WIECHERT, professeur à Göttingue.

Disons encore qu'à la fin du banquet annuel la bourgeoisie de Harlem donna une sérénade particulièrement bien réussie à S. A. R. le Prince des Pays-Bas.

J. P. L.

QUESTIONS MISES AU CONCOURS.

DÉLAI: JUSQU'AU 1er JANVIER 1910.

I.

La Société demande un aperçu critique des recherches qui ont été faites jusqu'ici au sujet des changements de génération des espèces de champignons de la rouille du genre *Melampsora* CASTAGNE, et de nouvelles recherches relatives à une ou plusieurs espèces de ce genre, dont la variation de génération n'a pas encore été établie avec certitude.

II.

A propos des considérations exposées dans les *Archives Néerlandaises*, (2), 11, 273, 1906, la Société demande des recherches nouvelles, expérimentales ou illustrées par des expériences, sur les phénomènes de sympathie ou d'antipathie des horloges.

III.

La Société demande une étude biologique, originale et développée, sur la fécule, surtout au point de vue des transformations que cette substance subit sous l'influence d'enzymes, de sécrétions animales et de

micro-organismes. Elle recommande d'examiner si, et le cas échéant jusqu'à quel point, ces recherches révèlent des différences entre les espèces de fécule importantes pour la nutrition de l'homme, telles que l'arrowroot, la fécule de tapioca ou de cassave, la fécule de riz et ce qu'on appelle la fécule de pomme de terre.

IV.

On demande une étude minutieuse d'au moins deux Chytridinées, vivant en parasites sur des plantes cultivées, et dont la vie est encore imparfaitement connue jusqu'ici; on étudiera les phénomènes pathologiques que ces champignons produisent chez la plante nourricière, et les moyens à employer pour combattre les maladies qu'ils occasionnent.

V.

La Société demande qu'on recherche la signification primitive et le développement historique des cérémonies et des coutumes, d'usage autrefois, lors de la construction d'une maison ou actuellement encore en honneur, de préférence celles observées en Hollande.

DÉLAI : JUSQU'AU 1er JANVIER 1911.

I.

La Société demande une étude physico-mathématique du phénomène des vents de terre et de mer:

a. dans le cas d'une côte indéfinie.

b. dans le cas d'une langue de terre.

c. dans le cas d'une île ronde.

II.

La Société demande un aperçu critique des diverses théories des phénomènes thermo-électriques, en y ajoutant, si l'occasion s'en présente, de nouvelles considérations sur ce sujet.

III.

La Société demande une étude théorique des propriétés magnétiques des corps, fondée sur la théorie des électrons.

IV.

On demande des recherches expérimentales sur l'influence de l'âge d'un Sol (solution colloïdale) sur sa sensibilité (faculté de coagulation) pour les électrolytes. Cette étude doit se rapporter à divers sols et divers électrolytes.

V.

On demande d'examiner l'influence que les radiations émises par le radium et d'autres radiations exercent sur la sensibilité d'un sol vis à vis des électrolytes.

VI.

La Société demande un aperçu des galles de Phytoptides qu'on rencontre en Hollande, une description précise de leurs habitants, et des détails sur la vie de quelques espèces de Phytoptides.

VII.

La Société demande une étude historico-critique et expérimentale de ce qu'on appelle la nutrition minérale de la plante. La partie principale de l'étude doit être constituée par les recherches analytiques personnelles, effectuées surtout sur des plantes indigènes de la Hollande. Les analyses des cendres doivent être préparées et effectuées conformément à l'état actuel de la physiologie botanique et de la chimie.

VIII.

Il y a, comme on sait, deux manières de voir principales au sujet de la signification morphologique du cône de pin; suivant l'une c'est un axe portant des sporophylles, donc une fleur femelle, suivant l'autre l'axe porte des axes latéraux, réduits à l'état d'écailles séminifères, aux aisselles de bractées et est donc une inflorescence.

La Société demande une étude historico-critique et expérimentale de l'allure des faisceaux libéro-ligneux dans le cône de pin, afin de pouvoir décider entre les deux manières de voir. Elle désire en même temps que l'on fasse une pareille étude de la fructification d'un nombre aussi grand que possible de groupes de conifères, dans le but de les comparer avec

le cône de pin et d'en tirer des conclusions relatives aux rapports qu'ils présentent entr'eux.

La Société recommande aux concurrents d'abréger autant que possible leurs mémoires, en omettant tout ce qui n'a pas un rapport direct avec la question proposée. Elle désire que la clarté soit unie à la concision, et que les propositions bien établies soient nettement distinguées de celles qui reposent sur des fondements moins solides.

Elle rappelle, en outre, qu'aux termes d'une décision des Directeurs aucun mémoire écrit de la main de l'auteur ne sera admis au concours, et que même, une médaille eût-elle été adjugée, la remise n'en pourrait avoir lieu, si la main de l'auteur venait à être reconnue, dans l'intervalle, dans le travail couronné.

Les manuscrits des réponses ne seront pas rendus.

Les plis cachetés des mémoires non couronnés seront détruits sans avoir été ouverts. Il en sera toutefois excepté les plis accompagnant des travaux qui seraient reconnus comme n'étant qu'une copie d'ouvrages imprimés, en quel cas les noms des auteurs seront divulgués.

Tout membre de la Société a le droit de prendre part au concours, à condition que son mémoire, ainsi que le pli, soient marqués de la lettre L.

Le prix offert pour une réponse satisfaisante à chacune des questions proposées consiste, au choix de l'auteur, en une *médaille d'or* frappée au coin ordinaire de la Société et portant le nom de l'auteur et le millésime, ou en une somme de *cent-cinquante florins*; une prime supplémentaire de *cent-cinquante florins* pourra être accordée si le mémoire en est jugé digne.

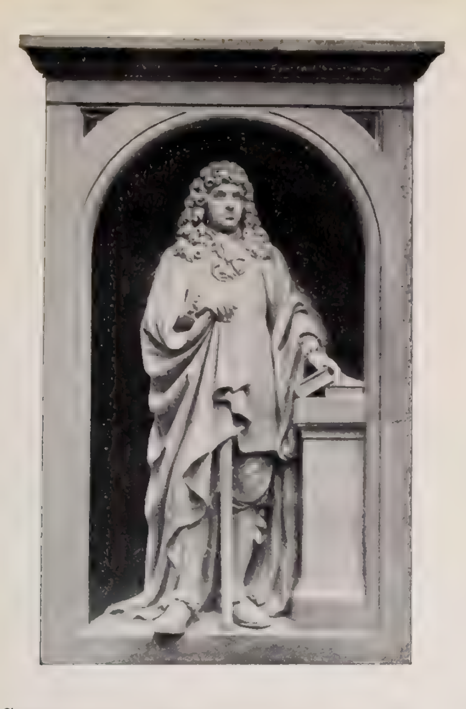
Le concurrent qui remportera le prix ne pourra faire imprimer le mémoire couronné, soit séparément, soit de toute autre manière, sans en avoir obtenu l'autorisation expresse de la Société.

Les mémoires, écrits lisiblement, en *hollandais*, *français*, *latin*, *anglais*, *italien* ou *allemand* (mais non en caractères allemands), doivent être accompagnés d'un pli cacheté renfermant le nom de l'auteur, et envoyés *franco* au Secrétaire de la Société, M. le D^r^. J. P. Lotsy, à Harlem.

Monument projeté par le Dr. Cuypers en l'honneur de Christiaan Huygens et placé dans le jardin de la Société Hollandaise des Sciences à Harlem.



Statue et trois tableaux, occupant les autres faces du monument et représentant des évènements importants de la vie de HUYGENS.



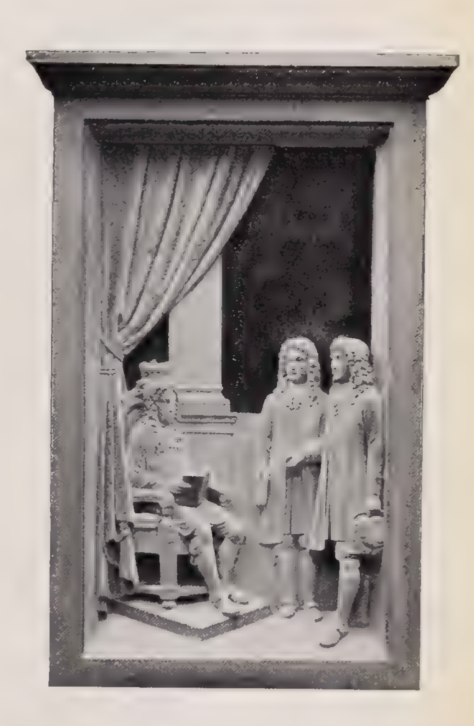
CHRISTIAAN HUYGENS XIV Aprilis MDCXXIX
† VIII Julii MDCXCV Hagae Comitis
Munificentia & Pietate
L. BLEEKRODE Civis Hagani.



Temporis invenit mensuram ignisque movendi
Vim, fugiente die qua licet arte frui.



Arte oculi, ingenio promovit mentis acumen,
Et prius ignotas duxit inire vias.



Quae valeant leges motus, quantoque cadentes
Impulsu moles terra trahat, docuit.

et

ɔns

an-

ɜurs

une

livrai-

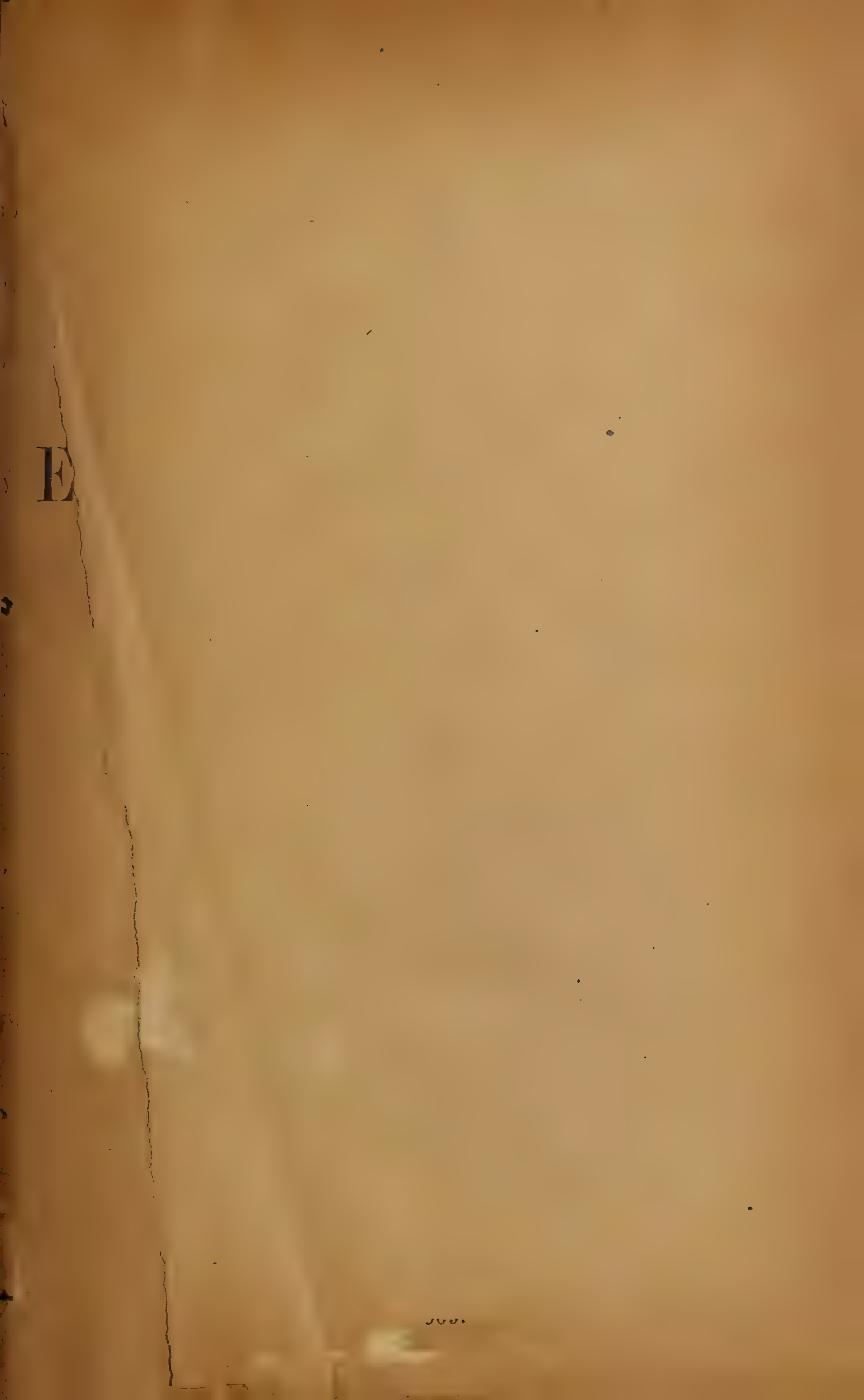
es des

(Tomes

avants,

ns (250

re de la



Première et Deuxième Livraisons.

H. B. A. Bockwinkel. Sur les phénomènes du rayonnement dans un système qui se meut d'une vitesse uniforme par rapport à l'éther .... Page 1
J. Dekker. Le tannin de l'écorce d'eucalyptus occidentalis .... „ 50
H. E. J. G. du Bois, G. J. Elias et F. Löwe. Un appareil spectral autocollimateur de grande clarté, en même temps monochromateur .... „ 81
H. E. J. G. du Bois et G. J. Elias. l'Influence de la température et de l'aimantation sur les spectres d'absorption et de fluorescence sélectives .... „ 87
W. Einthoven. Sur les courants du nerf vague .... „ 157

CONDITIONS DE L'ABONNEMENT.

Les **Archives Néerlandaises des sciences exactes et naturelles** paraissent à des époques indéterminées, en livraisons de 6 à 12 feuilles d'impression, avec un nombre illimité de planches coloriées et noires.

Trente feuilles forment un volume.

Avec la dernière livraison de chaque volume les souscripteurs reçoivent gratis une table des matières, un titre général et une couverture.

Les abonnements engagent à un volume seulement. Les livraisons ne se vendent pas séparément.

Le prix du volume, avec les planches, est fixé à *fl.* 6.—.

On souscrit chez l'éditeur et chez tous les libraires des Pays-Bas et de l'étranger.

Un certain nombre de collections de la première Série (Tomes I à XXX, années 1866—1896) sont mises à la disposition des Savants, Bibliothèques ou Etablissements publics au prix de 120 florins (250 francs, 200 Reichsmark). S'adresser directement au Secrétaire de la Société hollandaise des Sciences à Harlem.

HARLEM — IMPRIMERIE DE JOH. ENSCHEDÉ ET FILS.

Serie II, Tome XIV. 3e et 4e Livraisons.

ARCHIVES NÉERLANDAISES

DES

SCIENCES EXACTES ET NATURELLES

PUBLIÉES PAR

LA SOCIÉTÉ HOLLANDAISE DES SCIENCES À HARLEM

ET RÉDIGÉES PAR

J. P. LOTSY,

SECRÉTAIRE,

avec la collaboration des Membres de la Société.

LA HAYE
MARTINUS NIJHOFF.
1909.

Troisième et Quatrième Livraisons.

J. D. van der Waals. Contributions à la théorie des mélanges binaires .... Page 181
J. M. van Bemmelen. Les silices de Tschermak.................................... „ 222
P. Zeeman. Changement de longueur d'onde de la raie médiane d'un triplet dans un champ magnétique .... „ 267
J. Bosscha. La découverte en Australie de l'exemplaire des „Principia” qui a servi à Newton même... „ 278
H. Kamerlingh Onnes. La liquéfaction de l'hélium .... „ 289
J. P. van der Stok. Sur la durée des averses a Batavia.......................... „ 309
J. P. van der Stok. Les frequences des moyennes du jour de la nébulosité à Batavia „ 324
A. P. H. Trivelli. Contributions a une théorie du processus de maturation des sels haloïdes d'argent .... „ 339
J. D. van der Waals Jr. La loi de l'attraction de doublets électriques .... „ 347
F. A. H. Schreinemakers. Equilibres dans les systèmes quaternaires .... „ 354

CONDITIONS DE L'ABONNEMENT.

Les **Archives Néerlandaises des sciences exactes et naturelles** paraissent à des époques indéterminées, en livraisons de 6 à 12 feuilles d'impression, avec un nombre illimité de planches coloriées et noires.

Trente feuilles forment un volume.

Avec la dernière livraison de chaque volume les souscripteurs reçoivent gratis une table des matières, un titre général et une couverture.

Les abonnements engagent à un volume seulement. Les livraisons ne se vendent pas séparément.

Le prix du volume, avec les planches, est fixé à *fl.* 6.—.

On souscrit chez l'éditeur et chez tous les libraires des Pays-Bas et de l'étranger.

Un certain nombre de collections de la première Série (Tomes I à XXX, années 1866—1896) sont mises à la disposition des Savants, Bibliothèques ou Etablissements publics au prix de 120 florins (250 francs, 200 Reichsmark). S'adresser directement au Secrétaire de la Société hollandaise des Sciences à Harlem.

HARLEM — IMPRIMERIE DE JOH. ENSCHEDÉ ET FILS.

Serie II, Tome XIV. 5e Livraison.

ARCHIVES NÉERLANDAISES

DES

SCIENCES EXACTES ET NATURELLES

PUBLIÉES PAR

LA SOCIÉTÉ HOLLANDAISE DES SCIENCES À HARLEM

ET RÉDIGÉES PAR

J. P. LOTSY,

SECRÉTAIRE,

avec la collaboration des Membres de la Société.

LA HAYE
MARTINUS NIJHOFF.
1909.

Cinquième Livraison.

J. D. van der Waals. Contributions à la théorie des mélanges binaires .... Page 389

W. H. Julius. Etude spectrohéliographique des phénomènes de réfraction anomale.. „ 466

F. A. H. Schreinemakers. Equilibres dans les systèmes quaternaires............ „ 478

CONDITIONS DE L'ABONNEMENT.

Les **Archives Néerlandaises des sciences exactes et naturelles** paraissent à des époques indéterminées, en livraisons de 6 à 12 feuilles d'impression, avec un nombre illimité de planches coloriées et noires.

Trente feuilles forment un volume.

Avec la dernière livraison de chaque volume les souscripteurs reçoivent gratis une table des matières, un titre général et une couverture.

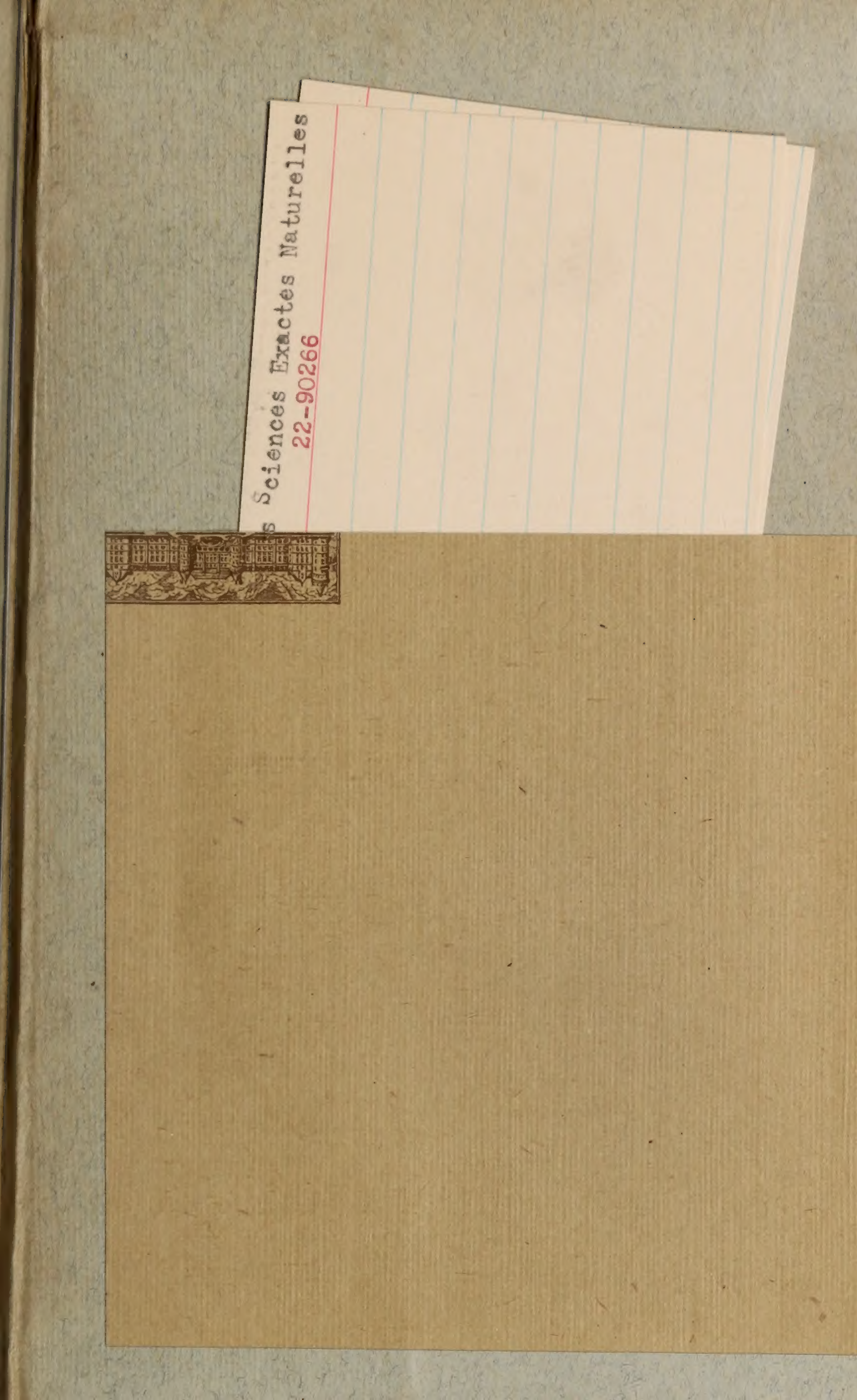
Les abonnements engagent à un volume seulement. Les livraisons ne se vendent pas séparément.

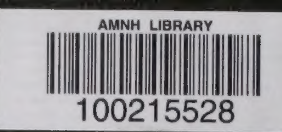
Le prix du volume, avec les planches, est fixé à *fl.* 6.—.

On souscrit chez l'éditeur et chez tous les libraires des Pays-Bas et de l'étranger.

Un certain nombre de collections de la première Série (Tomes I à XXX, années 1866—1896) sont mises à la disposition des Savants, Bibliothèques ou Etablissements publics au prix de 120 florins (250 francs, 200 Reichsmark). S'adresser directement au Secrétaire de la Société hollandaise des Sciences à Harlem.

HARLEM — IMPRIMERIE DE JOH. ENSCHEDÉ ET FILS.


Sciences Exactes Naturelles
22-90266


AMNH LIBRARY
100215528